

TARTU ÜLIKOOL  
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT  
GEOLOOGIA OSAKOND

Mart Gaškov

Tsonaalne sfaleriit Kärkla sulfiidse mineralisatsiooni  
ilmingutes  
Magistritöö

Juhendaja:  
Mikk Gaškov

TARTU 2016

## **Tsonaalne sfaleriit Kärkla sulfiidse mineralisatsiooni ilmingutes**

Käesolevas töös uuriti hüdrotermaalse maagistumise levikut ja parageneesi Kärkla hüdrotermaalse maagistumise ilmingutes eesmärgiga selgitada valdavalt sfaleriitse koostisega tsonaalse mineralisatsiooni olemus ja tekketingimused lähtudes nende morfoloogilistest iseloomujoontest ja jälgelementide koostisest.

Mineralisatsiooni parageneetilised suhted näitavad, et sulfiidse maagistumise varaseimad faasid on püriit ja dolomiit, millele järgnevad sfaleriit ja galeniit koos püriidiga ning kristallisatsiooni lõppfaasi moodustasid püriit- kalkopüriit- markasiit ning viimasena lõhesid-õõnsusi täitev kaltsiit. Sfaleriit moodustab lõhede-õõnsuste seintel tüüpiliselt vööndilisi heledamate-tumedamate tsoonidega kollomorfse sfaleriidi agregate. Tsonaalse kollomorfse sfaleriidi esinemine Kärklas viitab selle kristalliseerumisele muutuvates, võib-olla perioodiliselt muutuvates füüsikalistes tingimustes (lahuste temperatuur) ja/või muutuva koostisega fluididest.

Märksõnad: *hüdrotermaalne mineralisatsioon, sfaleriit, Kärkla*

P420 Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

## **Zonal sphalerite in hydrothermal sulphide mineralization occurrences at Kärkla, Estonia**

Aim for this work was to study distribution and paragenesis of hydrothermal mineralization in Kärkla, Estonia. In order to describe the nature of zonal colloform sphalerite, trace and minor elements' composition and morphology of crystal aggregates were investigated.

Paragenetic relationships suggest that pyrite and dolomite were earliest phases of hydrothermal mineralization followed by sphalerite and galena with pyrite. In last stage pyrite, chalcopyrite, marcasite were formed, proceeded by calcite that filled last cavities. Zonal colloformal sphalerite refers to crystallizing in periodically changing environment and/or from fluids with changing composition.

Trace elements composition varies in different zones of colloformal sphalerite aggregates visible under optical microscope and charge-contrast image in SEM. Abundances of different elements co-vary according to well known substitution mechanisms of trace-element substitutions in sphalerite. Variation of colors of different zones in sphalerite aggregate can't be explained with one element. Occurrence of colloformal sphalerite refers to low-temperature (<100°C) mineralization in Kärkla

Keywords: *hydrothermal mineralization, sphalerite, Kärkla*

P420 Petrology, mineralogy, geochemistry

## Sisukord

1. Sissejuhatus.....	4
2. Geoloogiline ehitus .....	9
2.1 Kärdla kraater.....	9
2.2 Hüdrotermaalne mineralisatsioon Kärdla kraatri vallidel .....	10
3. Materjal ja meetodid .....	11
4. Tulemused ja arutelu.....	14
4.1. Petrograafia ja mineralisatsiooni paragenees .....	14
4.2. Tsonaalne sfaleriit .....	19
Järeldused.....	33
Tänuavaldused .....	34
Kasutatud kirjandus .....	35
Zonal sphalerite in hydrothermal sulphide mineralization occurrences at Kärdla, Estonia ....	39

## 1. Sissejuhatus

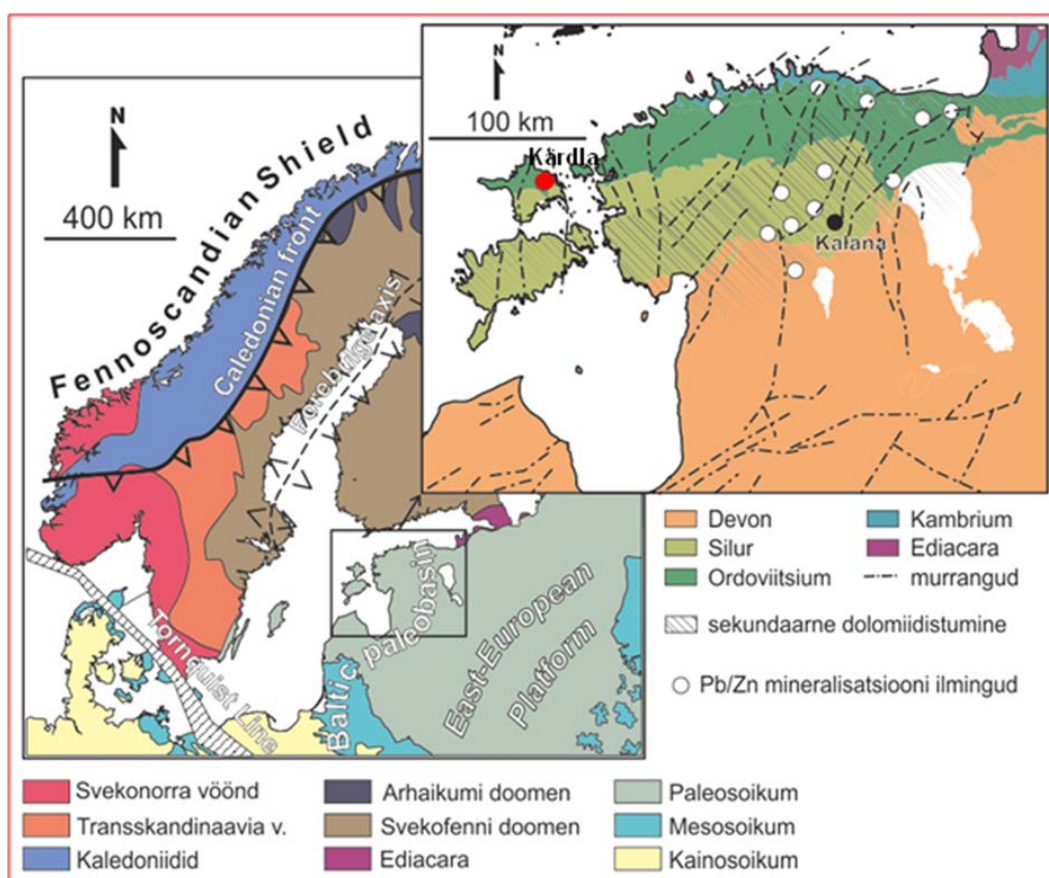
Balti paleobasseini arengulugu alates Neoproterosoikumist kuni tänapäevani on olnud tektoonilises mõttes üldiselt rahulik (Puura & Vaher, 1997). Samas on tõendeid, et selle settekompleksi diagenetilis- mineraalne seisund on oluliselt arenenum, kui võiks eeldada üdini stabiilsest tektoonilisest režiimist (nt. Somelar et al., 2010). Lõhelisus ja sellega seostuv dolomiidistumine (Pichugin et al., 1976; Puura & Vaher, 1997), üle- eelmisest sajandist tuntud ja eelmise sajandi keskpaigast järgnevatel kümnenditel põhjalikult uuritud polümetalse maagistumise ilmingud (Raudsep, 1997) ning viimastel kümnenditel enam tähelepanu köitnud kivimite diagenetiliste gradientide uuringud (Somelar et al., 2009, 2010) näitavad siiski üsnagi märkimisväärt fluidilist mõjutust, mis on iseäranis selge ja järsk rikkevööndites, aga esineb ka laiemalt kogu kivimikompleksis. Balti Basseini Ordoviitsiumi sette kivimite ja Fennoskandia kilbi kristalsete kivimite lõhelisustsoonide paleomagnetismiuuringud (nt. Preeden et al. 2009) näitavad valdavalt sekundaarset magnetiseeritust, mille tekkepõhjuseks võib oletada mäestikutekkeliste fluidide levikut orogeneetiliste perioodidega. Fluidisündmustele viitavad ka K-bentoniitide kvaasistabiilse savimineraalide koosluste struktuur ja isotoopvanused (nt. Somelar et al., 2009). Nende fluidisündmustega on põhjust seostada hüdrotermaalse maagistumise ilminguid, mis siiski ei ole Eesti aluspõhja ja aluskorra kivimites väga levinud. Peamised hüdrotermalismi ilmingud on Virumaal Haljala piirkonnas, Hiiumaal Kärkla kraatri vallidel ja peamiselt Kesk-Eestis (Raudsep, 1997). Ühed enam tuntud on Kesk-Eesti Viljandimaa ja Jõgevamaa leiud Siluri karbonaatkivimites. Neid kirjeldas juba Grewingk (1861 cit. Luha 1946), kes nimetas, et selles piirkonnas leitud Pb- mineraali prooviti kasutada plii sulatamiseks juba 17. sajandil.

Kõige massiivsemaks teadaolevaks hüdrotermaalse maagistumise ilminguks loetakse Kärkla meteoriidikraatri nn Paluküla vallist kirdes- läänes paiknevat Zn-Pb maagistumist (Suuroja, 2002). Tegemist on valdavalt sfaleriidi (ZnS) mineralisatsiooniga, millega kaasneb ka galeniidi (PbS) ja teiste tüüpiliselt hüdrotermaalsete sulfiidide esinemine (Suuroja, 2002). Mineraalses assotsiatsioonis domineeriv sfaleriit esineb Kärkla maagistumisealal nii hajusate terade ja agregaatidena tugevalt dolomiidistunud karbonaatkivimites, kui ka massiivsete õõnsusi ja lõhesid ääristavate tsonaalsete koorikute/massidena

Käesoleva uuringu esimeseks eesmärgiks on selgitada sfaleriidi levik ja parogenees Kärkla hüdrotërmaalselt mõjutatud kivimites rõhuasetusega õõnsusi ja lõhesid täitvale mineralisatsioonile ning teiseks selgitada tsonaalsete sfaleriidikoorikute olemus ja interpreteerida nende tekketingimusi lähtudes nende morfoloogilistest ja jälgelementide koostisest.

## 2. Eesti hüdrotarmaalse mineralisatsiooni uuritus

Hüdrotarmaalsete mineralisatsioonide uuringud Eestis ulatuvad 19. sajandisse, kui aastatel 1803 ja 1853-55 uuriti galeniitset mineralisatsiooni Võhma ümbruses Kõos, Arusaares, Paaksimaal ja Maalastis ning võeti šurfidest mitusada kilogrammi proove, kuid mis osutusid liiga vaeseks (Raudsep, 1997). Tõsisemalt uuriti sulfiidse mineralisatsiooni levikut Eestis (sh Kesk-Eestis Võhma piirkonnas) 1965-66 aastatel, kui seda teostas tollane Geoloogia Valitsus. Uuringute tulemused näitasid, et mineralisatsioon on piiratud ilmingutega Adavere/Raikküla lademes ja on seotud hüdrotarmaalse tekkega dolomiidiga, kus esinevad galeniidi (PbS) püriidi ( $\text{FeS}_2$ ) ja sfaleriidi (ZnS) kristallagregaadid.



Joonis 1. Põhja- Euroopa ja Eesti aluspõhja avamuste skeem, koos Pb/Zn mineralisatsiooniilmingutega Eestis (Muudetud Eensaar et al. 2016 järgi).

Enamus sfaleriidi ja galeniidi soonte mineralisatsiooni ilminguid kaasnevad sekundaarse dolomiidistumisega Balti paleobasseini põhjaosas (Joonis 1) ning on kirjeldatud eelkõige seoses murranguvöönditega, mis lõikuvad Paleosoikumi settimisjärjestust Eestis (e.g., Palmre 1967; Pichugin et al. 1976; Puura & Vaher 1997; Raudsep 1997; Sundblad et al. 1999) ja

sarnane mineralisatsioon on leitud ka Lätis (Fedorenko & Menaker 1977). Suurem osa esinduslikest ilmingutest on omased karstunud kagu- kirde suunalistele rikketsoonidele, mis lõikuvad Ordoviitsiumi- Siluri karbonaatset järjestust Kesk- Eestis. Polümetalliline mineralisatsioon on tuvastatud ka mustast kildast ning Põhja- ja Kirde-Eesti (Uljaste, Haljala) kristalsest aluskorrast (Petersell et al., 1981, Pukkonen, 1989). Uljaste piirkonnas on plii ja tsingi maksimumkogused isegi kuni 5%, kuid siiski ebapiisavad maavara kaevandamise seisukohalt. Polümetalliline mineralisatsioon on tuvastatud ka graptoliitargilliidis, kus Lääne-Eestis avaldub mineralisatsioon vahekihtidena (Pukkonen, 1989). Seejuures sfaleriidi sisaldus on põhiliselt 0,3- 1,0%, ulatudes mõnikord kuni 3-4% (Tarros, 2013). Galeniidi- sfaleriidi mineralisatsiooni on avastatud ka Kärkla meteoriidikraatri ümbruses samuti Haljala-Vanamõisa piirkonnas Ediacara liivakivides ja Laeva (Pb-, Zn- ja Cu-anomaaliad läbilõikes Alam-Ordoviitsiumist kuni Kesk-Devonini) ning Oostriku piirkonnas (Raudsep, 1997). Suurem osa nendest ilmingutest on tõlgendatud hüdrotermaalseteks, kuigi enamatel juhtudel ei ole nende häiringute tekkepõhjused, fluidide päritolu, koostis ega laiem geodünaamiline kontekst selge (Eensaar et al., 2016).

Hüdrotermaalse mineralisatsiooni ilminguid on seostatud Eesti ala (laiemalt Balti Basseini) kristalse proterosoilise aluskorra kui ka paleosoilist settekompleks lõhestavate tektooniliste rikkevöönditega (Puura ja Vaher, 1997). Nende rikkevöönditega kaasnevad peamiselt dolomiidistumise nähtused ning samuti hüdrotermaalne sulfiidide mineralisatsioon (Puura ja Vaher, 1997; Raudsep, 1997).

Settekivimite paleomagnetisimi uuringud (Plado et al. 2008, 2010; Preeden et al. 2008, 2009) näitavad mitme fluidi- sündmuse esinemist. Suures plaanis on põhjust eristada kahte domineerivat sündmust. Esimene, maghemiidi poolt kantud magnetiseerituse komponent Siluri kivimites viitab Hilis-Devoni– Karboni (Mississippi) eale. See sündmus avaldub nii polümetalse maagistumisena, sellest mõjutatud kivimite jääkmagnetismi signaalis, kui ka labiilsete savimineraalide ümberkristalliseerumises ning milledes suhtelised ja absoluutsed vanused koonduvad Siluri lõppu ja Devonini algusesse. Somelar et al. (2009, 2010) näitas, et Balti Basseinis on Ordoviitsiumi bentoniitide K-Ar meetodil määratud diageeneetiline-hüdrotermaalne vanus 370–416 miljonit aastat. See langeb kokku Skandinaavia Kaledoniidide mäestikutekke lõppfaasiga ning orogeneesi poolt põhjustatud madalatemperatuuriliste hüdrotermide liikumisega. Eensaar et al. (2016) andmetel

iseloomustas Siluri- Devoni sündmuse mineraliseeruvat fluidifaasi keskmine- kõrge temperatuur (60-200 °C) ja kõrge soolsus (>20%  $\text{CaCl}_{2\text{eq}}$ ).

Teine, Karbon- Permi fluidisündmus, mis avaldub ainult jääkmagnetismi signaalis (Plado et al. 2008, 2010; Preeden et al. 2008, 2009) ja arvatavasti hüpogeense paleokarsti mineralisatsioonis, oli tõenäoliselt madalatemperatuuriline (<50 °C), hapnikuline ning piiratud reaktiivuse/soolusega, ning arenes eeldatavasti süvapäritolu madalatemperatuurilise hüdrotarmaalse fluidi ja pinna(põhja-)vete segunemistsoonis. Seda fluidisündmust võiks seostuda Hertsüünia järgsete protsessidega seoses Permi-Triiase venituse ja basseiniliste lahuste migratsiooniga üle kogu Euroopa (Preeden et al. 2009).

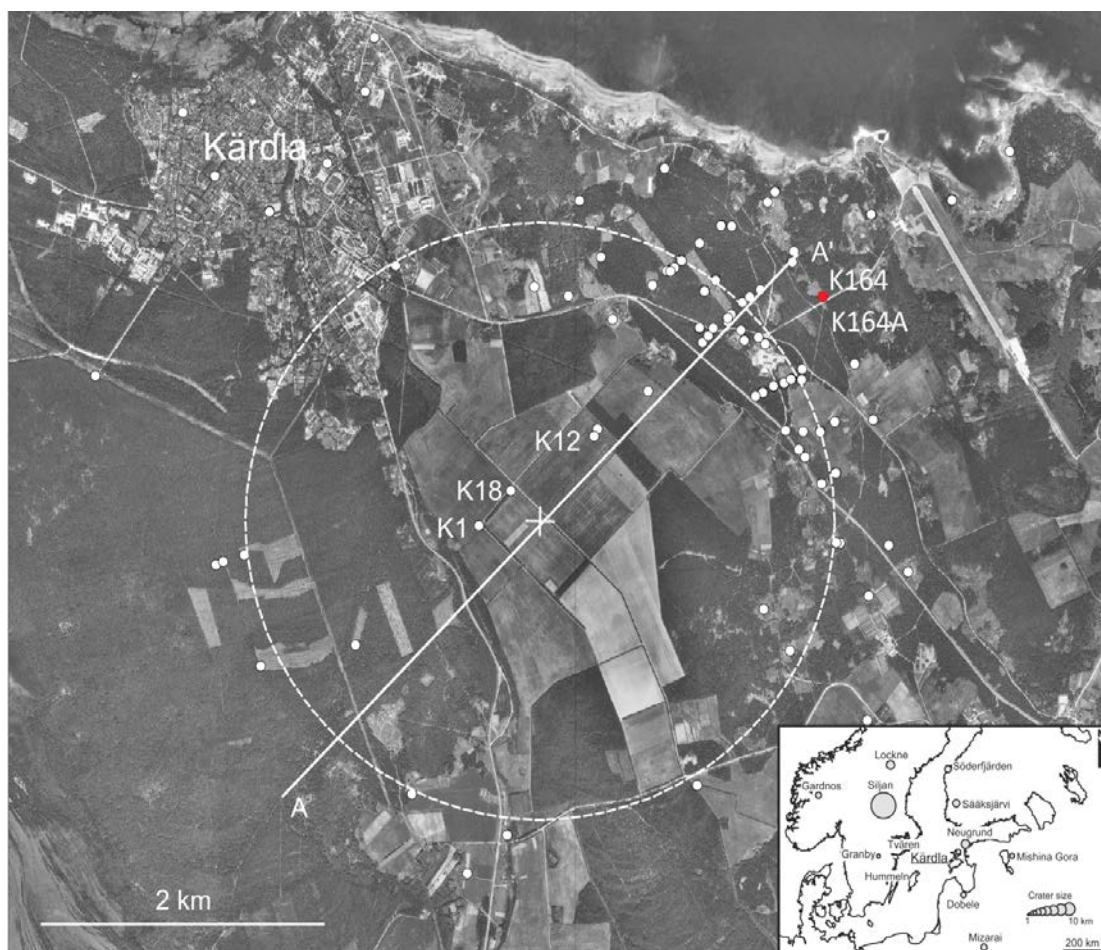
Eensaar et al. (2016) interpreteeris esimest fluidisündmust seoses Kaledoonia aheliku moodustumisel selle ees loode- kagu suunalises surveväljas tekkinud edela- kirdesuunaliste, tavaliselt <50 m vertikaalnihkega murrangutega, mis löid võimaluse sügavate, kõrge soolsusega fluidide migratsiooniks. Kaledoonia aheliku esine piirkond Kesk- Rootsis on tuntud Pb- Zn maagistumise ala (Rickard et al., 1979; Billström et al., 2012; Saintilan et al., 2015). Eensaar et al. (2016) arvates võiks Balti paleobasseini polümetalseid maagistumisilminguid selles kontekstis vaadelda kui kagusuunalist Kaledoonia mineralisatsioonivälja pikendust. Siiski, Kaledoonia mineralisatsioon Kesk- Rootsis on valdavalt vanusega 430- 400 Ma, samas kui nii Eestis kui ka Lätis on maagistumisilmingute maksimaalne (struktuurne) vanus Kesk- Devonis (390-380 Ma), mida toetavad ka Balti Paleobasseini bentoniitide illitiseerumise K-Ar vanused (Somelar et al., 2010). Eensaar et al. (2016) pakkus välja, et kuigi praegu tuntud- uuritud mineralisatsiooni ilmingud Balti paleobasseinis on väga piiratud levikuga, siis erinevalt Skandinaavia Pb- Zn maagistumisest on nende fluide koostis- omadused, mineralisatsiooni iseloom ja tektooniline positsioon sarnane nn Mississippi Valley Type (MVT) maagistumisele kogu maailmas, mis on tuntud just oma suurte, majanduslikku huvi pakkuvate, leiukohtade poolest (Leach et al., 2010).



## 2. Geoloogiline ehitus

### 2.1 Kärkla kraater

Uuritud hüdrotermaalne maagistumine esineb Kärkla kraatri vahetus läheduses ja seostub struktuurselt kraatri enesega. Kärkla meteoriidikraater asub Hiiumaal Kärkla linnast kagus (Joonis 2). Kärkla meteoriidikraater tekkis 455 mln aastat tagasi asteroidi langemisel epikontinentaalsesse madalmerre (Puura & Suuroja, 1992). Kraatri diameeter, mõõdetuna ringvalli harjalt on 4 km ja kraatrisüvendi sügavus ulatub kuni 500 meetrini. Kärkla kraater on teadaolevalt väikseim komplekskraater Maal ning selle keskel on 130 meetri kõrgune ja 700 meetrise läbimõõduga keskkerge (Suuroja, 2008).



Joonis 2. Kärkla kraatri asendiskeem ning puuraukude Paluküla K164 ja K164A asukohad kraatri kirdeosas valli harjast väljaspool. Kriipsjoonega on tähistatud kraatri valli ligikaudne asukoht (täiendatud Jõelet et al., 2005 järgi).

Kraatri süvik on täitunud meteoriidiplahvatusel tekkinud bretšadega ning hilisemate normaalmereliste karbonaatsetenditega. Tänu suhteliselt kiirele settimisele mattus kraater mõne miljoni aastaga ja on omasuguste seas üks paremini säilunud ja uuritud meteoriidikraatreid maailmas (Suuroja et al., 2002).

## **2.2 Hüdrotarmaalne mineralisatsioon Kärkla kraatri vallidel**

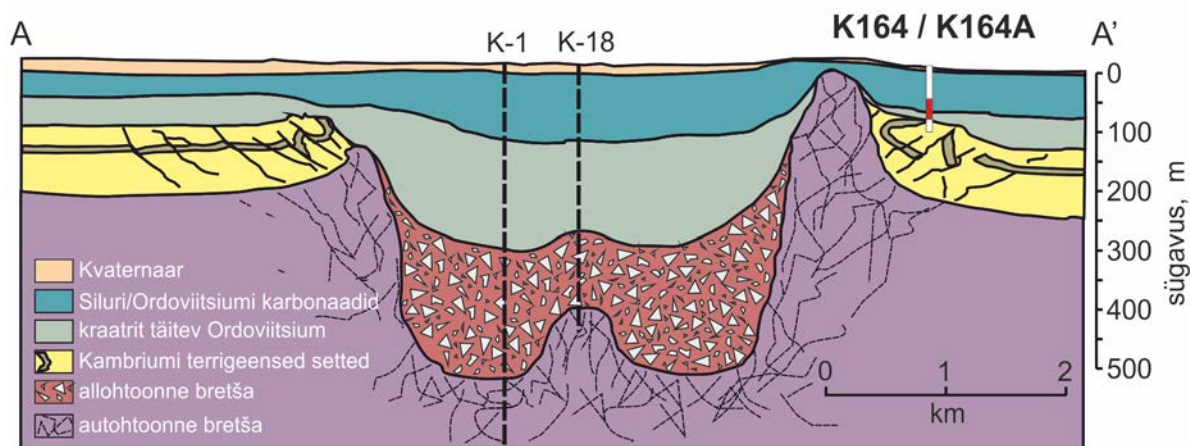
Peale Paluküla kristalse aluskorra valli/struktuuri avastamist 1967 aastal seoses veevarustuse puuraugu rajamisega korraldati selles piirkonnas rida geoloogilisi uuringuid, millega määratleti Kärkla ringstruktuur. Polümetlasest maagistumist - lõhelisi aluskorra kivimeid ja galeniidi, sfaleriidi ja püriidi ilminguid kirjeldati 1967. aastal tollase ENSV TA Geoloogia Instituudi organiseeritud geofüüsikalistel ja puurimistöodel. 1968-70. a. viidi Hiiumaal läbi kompleksne geoloogilis- hüdroteoloogiline kaardistamine, milles määrati ka polümetalse mineralisatsiooni levik ja bituumenite esinemine nii alus- kui ka pealiskorras Paluküla valli piirkonnas (Kala et al., 1971).

Galenii ja sfaleriidi mineralisatsiooni esineb Kärkla kraatri mattunud valli välimistel nõlvadel Tubala ja Paluküla piirkonnas (Suuroja et al., 1994). Kõige intensiivsem on maagistumine Paluküla valli lähedal 4- 5 meetri paksustes kihtides, kus tugevalt dolomiidistunud Ordoviitsiumi lubjakive katavad impakt- bretšad, ja segaminipööratud Kambriumi liivakivides. Lõhelistes ja kavernoossetes dolomiitides ulatub tsingi ja plii sisaldus kuni 10 massi%-ni (Suuroja, 2002). Tubala lähedal puuraugus F178 ulatub 4 meetri paksuse lubjakas liivakivi kihis, mis katab impakt bretšasid, plii ja tsingi sisaldus kuni 1- 2 massiprotsendini (Suuroja, 2002). Nende mineralisatsiooninähtuste täpne ruumiline ulatus ei ole teada. Samuti pole teada ka sulfiidse mineralisatsiooni tekkeae. Siiski on teada, et see on Ordoviitsiumist noorem, kuna maaki sisaldavad sooned läbivad kogu Ordoviitsiumi aegseid lubjakivisid (Suuroja, 2002). Tähtis on ka see, et mineralisatsioonisündmus ei ole geneetiliselt seotud Kärkla impaktiga ega ka post-impaktse hüdrotarmaalse tegevusega, sest impaktsündmus leidis aset vähemalt 10 miljonit aastat varem kui sulfiidne mineralisatsioon (Suuroja et al., 1994). Suuroja (2002) arvates on maaki sisaldavate fluidide sissekanne olnud mitmekordne protsess, kus on jälgitavad kaks eraldi faasi. Esimene neist seostatakse ulatusliku dolomiidistumisega lubjakivi osa põhjas kraatri valli nõlvadel, teine otseselt maagistumisega. Esimene faas hõlmas suurema ruumi kui teine. Sulfiidid sadestusid mattunud kraatri valli välisküljel põhiliselt kõrge poorsusega impakti poolt purustatud kivimitesse, impakt bretšadesse ja post- impaktse lubjakivi antiklinaalsesse struktuuri kraatri nõlva otsas. (Suuroja et al. 2002; Hantson, 2014).

### 3. Materjal ja meetodid

Uuritud materjal pärineb Kärkla kraatri puuraukudest K164 ja K164A (Joonis 2, 3).

Mõlemad puuraugud, K164 (koordinaatidega 58.989750N 22.812570E) ja K164A (koordinaatidega 58.989750 N 22.812570 E) asuvad Kärkla- Hiiesaare tee ääres Hausma teeristist 100 m Hiiesaare poole (Joonis 1) ning jäävad kraatri vallist väljapoole. Puuraugud puuriti 1991. aastal kaardistamise otstarbeks ja läbivad Kvaternaari setteid ja aluspõhi algab nendes läbilõigetes Ülem-Ordoviitsiumis Rakvere lademe Rägavere kihistuga ning on sügavusega 45 m (K164) ja 49,1 m (K164A) (Eesti geokogude infosüsteemi andmed).



Joonis 3. Kärkla kraatri läbilõige edela-kirde suunalisel profiilil ja uuritud puuraukude asend läbilõikel (täiendatud Suuroja, 2002 järgi).

Detailseks uurimiseks valiti visuaalsel hinnangul kõrgeima mineralisatsiooniastmega intervallidest kolm puuraugu pala sügavustelt 38,7 m (proov 1) ja 39,9 m (proov 2) puuraugust K164 ja sügavusel 39,0 meetrit (proov 3) puuraugust K164A (Joonis 4). Proovitud intervallist võetud südamik lõigati pooleks ja üks pooltest lihviti üldpetrograafilisteks uuringuteks.



Proov 1 (38,7 m)



Proov 2 (39,9 m)



Proov 3 (39,0 m)

*Joonis 4. Töös uuritud käsipalad puursüdamikest K- 164 (proov 1 ja 2), K- 164A (proov 3)*

Valitud aladest valmistati viis õhikut optilise mikroskoopia, analüütilise skaneerivelektronmikroskoopia ja laser- ablatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektromeetriliseks analüüsiks.

Optilise mikroskoopia uuringuteks kasutati Leica DM 2500 P polarisatsioonimikroskoopi. Skaneerivelektronmikroskoopia analüüse tehti TÜ geoloogia osakonnas madalvaakumi elektronmikroskoobiga Zeiss EVO MA15, millele on installeeritud Oxford Instruments'i EDS detektor X-MAX80, mida juhtis Aztec tarkvara. Lihvide ja õhikute uuringud tehti madalvaakumi režiimis rõhul ligikaudu 30 Pa. Madalvaakumis töötamiseks ei kaetud proove juhtiva killega. Elektronkujutised salvestati tagasihajunud elektronide (backscattered electron – BSE) ja madalvaakumi sekundaarelektronide footon-detektoriga VPSE-G3. Viimasel juhul salvestati laadumiskontrasti kujutised.

Keemilise koostise levikukaartide mõõtmisel energiadispersiivse analüsaatoriga kaardistati huvipakkuvate elementidena Ca, Mg, Zn, Pb, Cu, Fe, K, Al ja Si levik. Esitatavate elementide valikul lähtuti eeldusest, et Zn, Fe, Pb ja Cu esinevad (põhiliselt) sulfiidena

millega assotseerub S levik. Hapnik esineb nii kaltsiidis kui dolomiidis kui ka silikaatmineraalides (sh kvarts). K, Al (ka Mg) ning Si markeerivad silikaate (vilgud, päevakivid, savimineraalid ja kvarts).

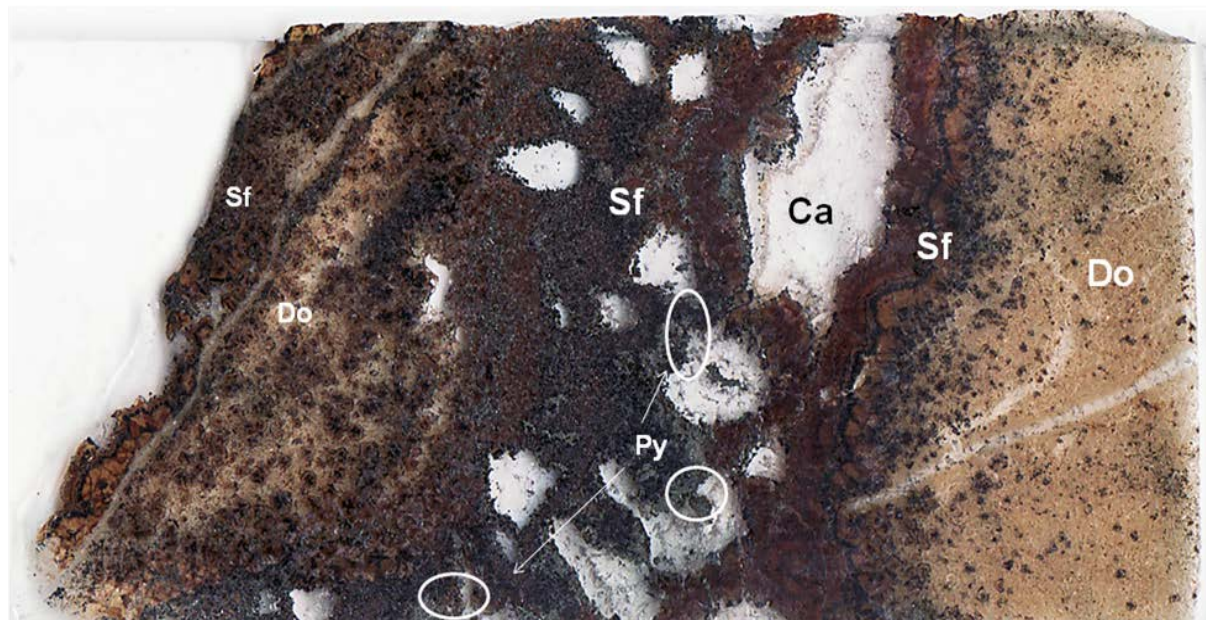
Sfaleriidi jälgelementide koostise määramiseks kasutati laser- ablatsiooni induktiiv-sidestatud plasma massi- spektroskoopilist (ICPMS - inductively coupled plasma mass spectrometry) analüüsi samuti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas. Kokku mõõdeti 18 punkti ja tehti 1 joonanalüüsi. Mõõtmised tehti Agilent 8800 QQQ ICP-MS seadmel, mis oli kombineeritud Cetac LSX 2G+ 213 nm laserablatsiooni süsteemiga kasutades 50  $\mu\text{m}$  mõõtmistäppi laseri pulsatsioonisagedusel 10 Hz ja võimsusel  $\sim 5,5 \text{ j/cm}^2$  lugemisajaga 40 sekundit. Kandevgaasiks kasutati heeliumit nii lasersüsteemis ja spektromeetris, mis segunes instrumendi argooniga nebuliser segajas. ICP- MS instrumendil mõõdeti järgmisi masse:  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ . Standardiseerimiseks kasutati Mass- 1 standardit ning tulemused normaliseeriti väävli ( $^{34}\text{S}$ ) suhtes eeldades väävli sisaldust 33, 06 % sfaleriidis. Standardi analüütiline korratavus oli parem kui 10 %iga mõõdetud massi kohta.



## 4. Tulemused ja arutelu

### 4.1. Petrograafia ja mineralisatsiooni paragenees

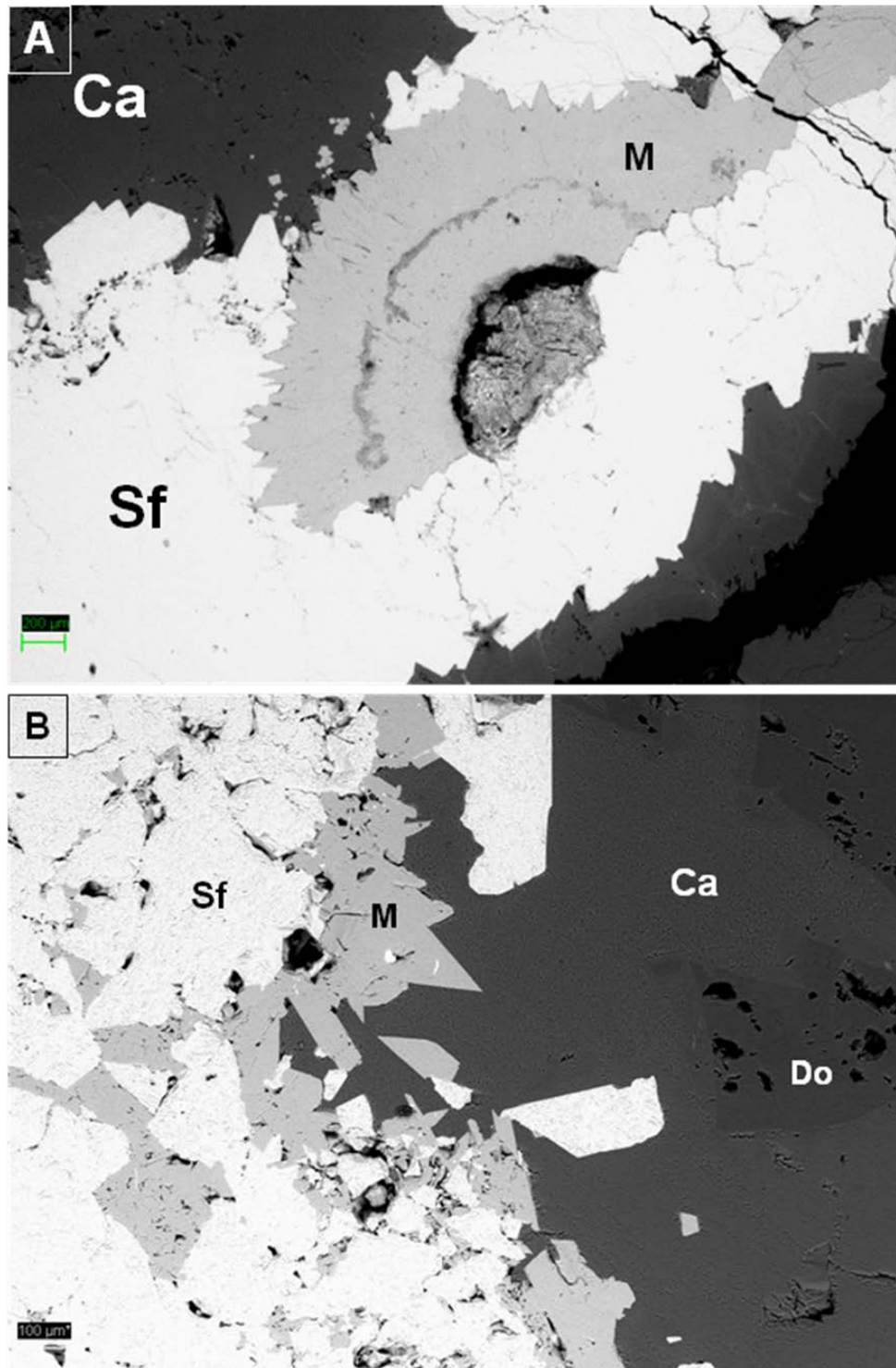
Sfalariit- galeniit- püriit- kaltsiitne mineralisatsioon Kärkla sulfiidse maagistumise uuritud piirkonnas esineb dolomiidistunud ja bretšastunud lubjakivides ebakorrapäraste läätsedena, soonte ja pesadena, mis on peamiselt täidetud sekundaarse suurekristallilise kaltsiidiga ja harvem dolomiidiga. Korrapärase dolomiidi kristallid esinevad tüüpiliselt lõhede ja õõnsuste kontaktialadel tugevalt muutunud ümbriskivimitega ning assotsieeruvad koos sulfiidse maagistumisega. Massiivne sulfiidne mineralisatsioon esineb valdavalt lõhede- õõnsuste servades mõne millimeetri kuni mõne (harvem kuni 10-12 cm paksuste) ääristena, kuid areneb ka ümbriskivimitesse. Maagistumise intensiivsus hajub reeglina kontakti ümbriskivimiga mõne kuni kümnekonna sentimeetri jooksul ning liitunud agregaadid asenduvad edasi põhikivimi suunas üksikute hajuteraliste sulfiidsete kristallide ja nende kogumikega (Joonis 5).



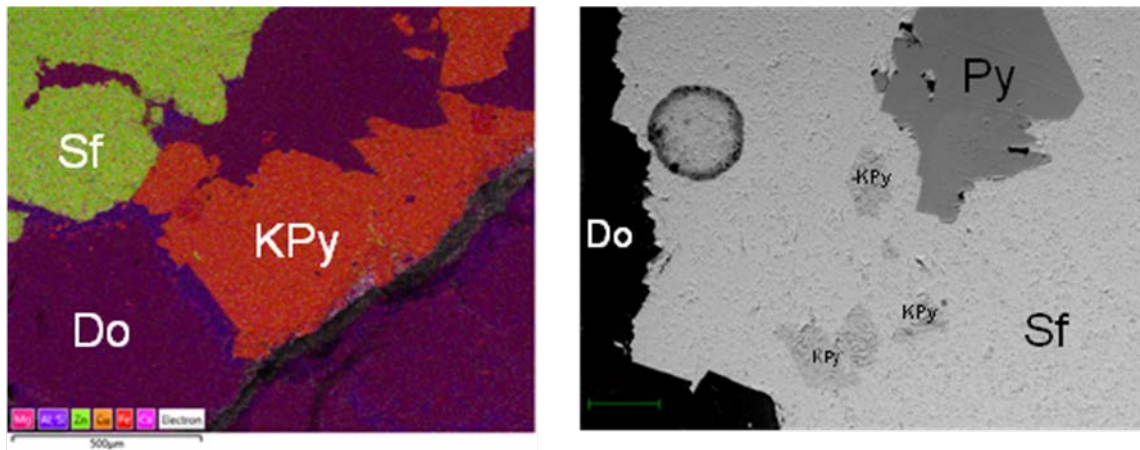
Joonis 5. Sulfiidse mineralisatsiooniga soon proovist 1. Pildi pikkus on 5 cm.

Peamised sulfiidsed mineraalid on püriit, sfalariit ja harvem galeniit ning samuti on võimalik identifitseerida tüüpilisi markasiidi kristallvorme, mis on praegu arvatavasti püriidi pseudomorfoosid markasiidi järgi (Joonis 6B). Spetsiifiliselt on tuvastatavad markasiidi nn kukeharja kristallagregaadid, mis on iseloomulikud hüdrotërmaalsele markasiidile

(Joonis 6A). Samuti määrati üksikutes õhikutes koos Pb ja Zn sulfiididega kalkopüriidi (Fe/Cu- sulfiid esinemine) (Joonis 7). Kohati tsementeerivad sulfiidid, tüüpiliselt püriit, aga ka sfaleriit bretšastunud kivimit, moodustades massiivseid lõhetäiteid või koorikuid.



*Joonis 6. A Markasiidi(M) nn kukeharja kristallagregaadid, B püriidi pseudomorfoosid markasiidi järgi.*

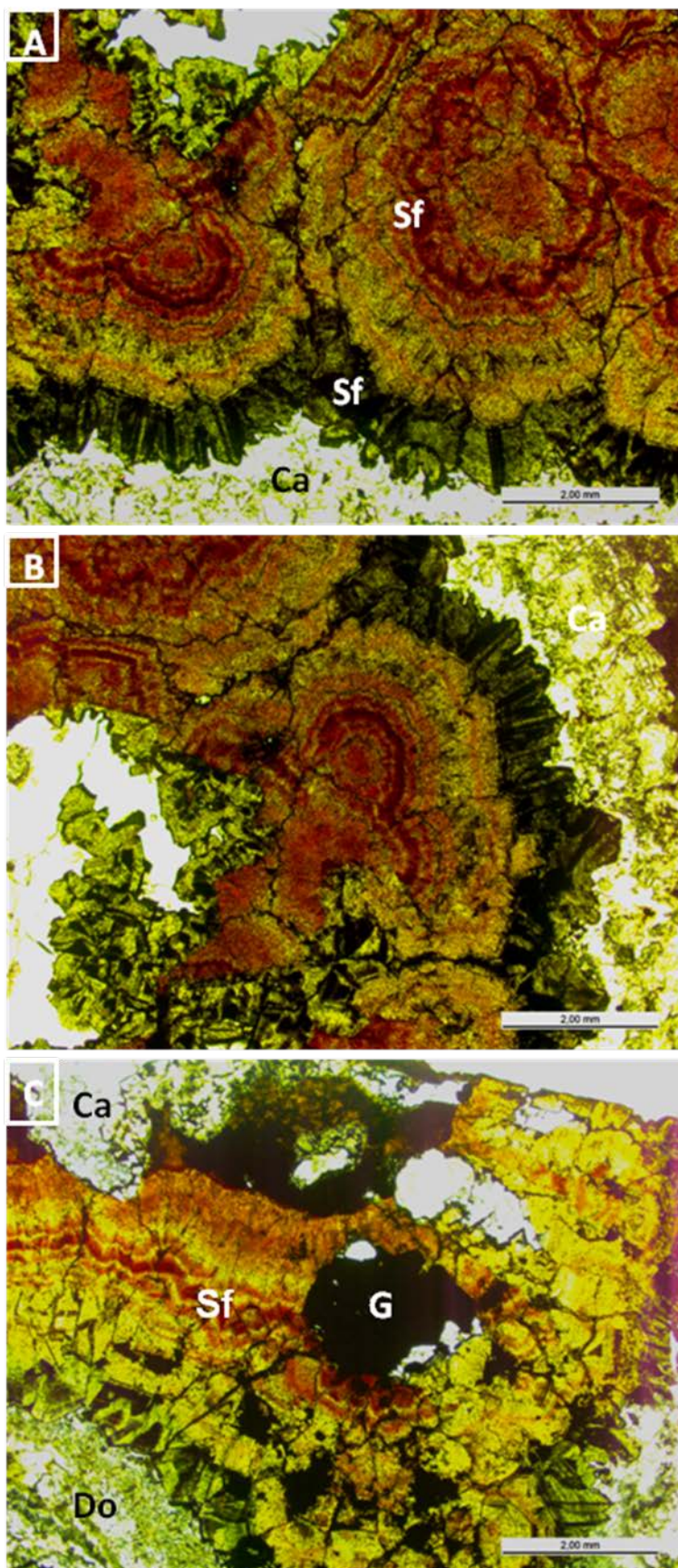


Joonis 7 Kalkopüriit (Kpy) koos sfaleriidi ja dolomiidiga.

Parageneetilised suhted näitavad, et kaltsiitsed- sulfiidsed sooned lõikavad karbonaatkivimeid. Tüüpiliselt on soonte- lõhede kontaktpinnal kristalliseerunud esimesena püriit ja markasiit, mis tungivad osaliselt ka ümbriskivimitesse. Püriit moodustab tihti diskreetseid kihte ja lamelle, mis järjestiku vaheldumisi koos kaltsiidi ja sfaleriidiga kasvavad lõhe- õõnsuse keskosa suunas. Samamoodi moodustab vööndilisi heledamaid/ tumedamaid tsoone sfaleriidi kohati kollomorfsetele vormidele viitavad kihindid, aga sfaleriit esineb kivimis ka hajuterliste vormidena ümbriskivimi kontaktidel või ka sooni lõhesid täitvas keskmise- suurekristallilises kaltsiidis (Joonis 8 A, B). Püriit esineb tihti ka sfaleriidi ja galeniidi kristallidel viimase faasina, mis näitab väga eriaegset püriidi kristalliseerumist.

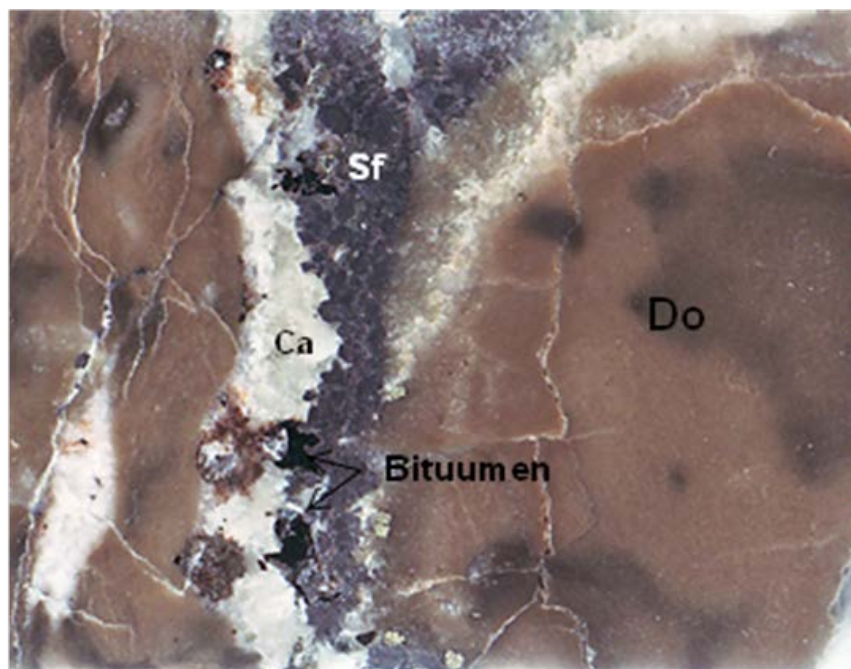
Galeniiit esineb tüüpiliselt koos sfaleriidiga ning lõikuvad suhted sfaleriidi kollomorfsete lamellidega näitavad, et galeniit kasvas samaaegselt koos sfaleriidiga (Joonis 8 C). Samas võib galeniit esineda ka soonte- lõhede keskosas viimase generatsioonina. Tihti võib nii galeniidis kui ka sfaleriidis esineda suletistena teiste sulfiidide – püriidi, markasiidi ja ka kalkopüriidi suletisi, mis viitab võimalusele, et erinevate sulfiidide kristalliseerumine toimus koos samal ajal. Siiski võib põhifaaside suhete järgi oletada, sulfiidse maagistumise parageneetilise rea varaseimad faasid on püriit ja dolomiit, millele järgnevad sfaleriit ja galeniit koos püriidiga ning kristallisatsiooni lõppfaasi moodustasid püriit- kalkopüriit- markasiit ning viimasena lõhesid- õõnsusi täitev kaltsiit ja võib olla hiline dolomiit.





*Joonis 8 A, B Tsonaalne sfaleriit. C Galeniit koos sfaleriidiga.*

Väga huvitav on bituumeni/loodusliku asfaldi tilkade ja kohati ka bituumeni impregnatsiooni esinemine koos sulfiidse maagistumisega. Tahkestunud bituumeni tilgad esinevad nii õõnsuste/lõhede pindadel kui ka koos vööndilise mineralisatsiooniga. See näitab, et koos hüdrotermaalsete lahustega liikusid kivimis ka vedelad süsivesinikud (nafta). Süsivesinike ilmingud, nagu näiteks hajusad naftalaigud lubjakivides, vedel nafta poorides, bituumen (asfalt) ja asfaltiit (tahke bituumen) lõhedes ja poorides on levinud kogu Kärkla kraatri alal Ordoviitsiumi lubjakivides (Suuroja et al., 1994; Kattai et al., 1994). Argilliidsetes lubjakivides esinevad tavaliselt hajusad süsivesinike (nafta) laigud, puhtamas lubjakivis esineb naftat, bituumenit ja asfaltiiti poorides ja lõhedes. Reeglina ei levi süsivesinikud sügavamal kui 50 m. Sügavamates sette- ja kristaliinkivimites on süsivesinikud väga haruldased. Kärkla kraatri ümbruse süsivesinikud on usutavasti kusagilt sissekantud, mitte tekkinud seal, kus neid praegu leida võib. Nende puudumine kraatri sisemusest ja kagupoolsest osast (nõ Kärkla kraatri vari) näib seda arvamust toetavat (Suuroja et al., 1994). Suuroja (2002) on oletanud, et purustatud ja poorsed lubjakivid kraatri vallil, kus esineb ka sulfiidne mineralisatsioon, olid soodsaks löksuks süsivesinike vooluteel. Seos maagistumisega omakorda viitab, et bituumeni/nafta migratsioon toimus koos hüdrotermaalsete lahustega ning on arvatavasti samaaegne maagistumisega (Joonis 9).



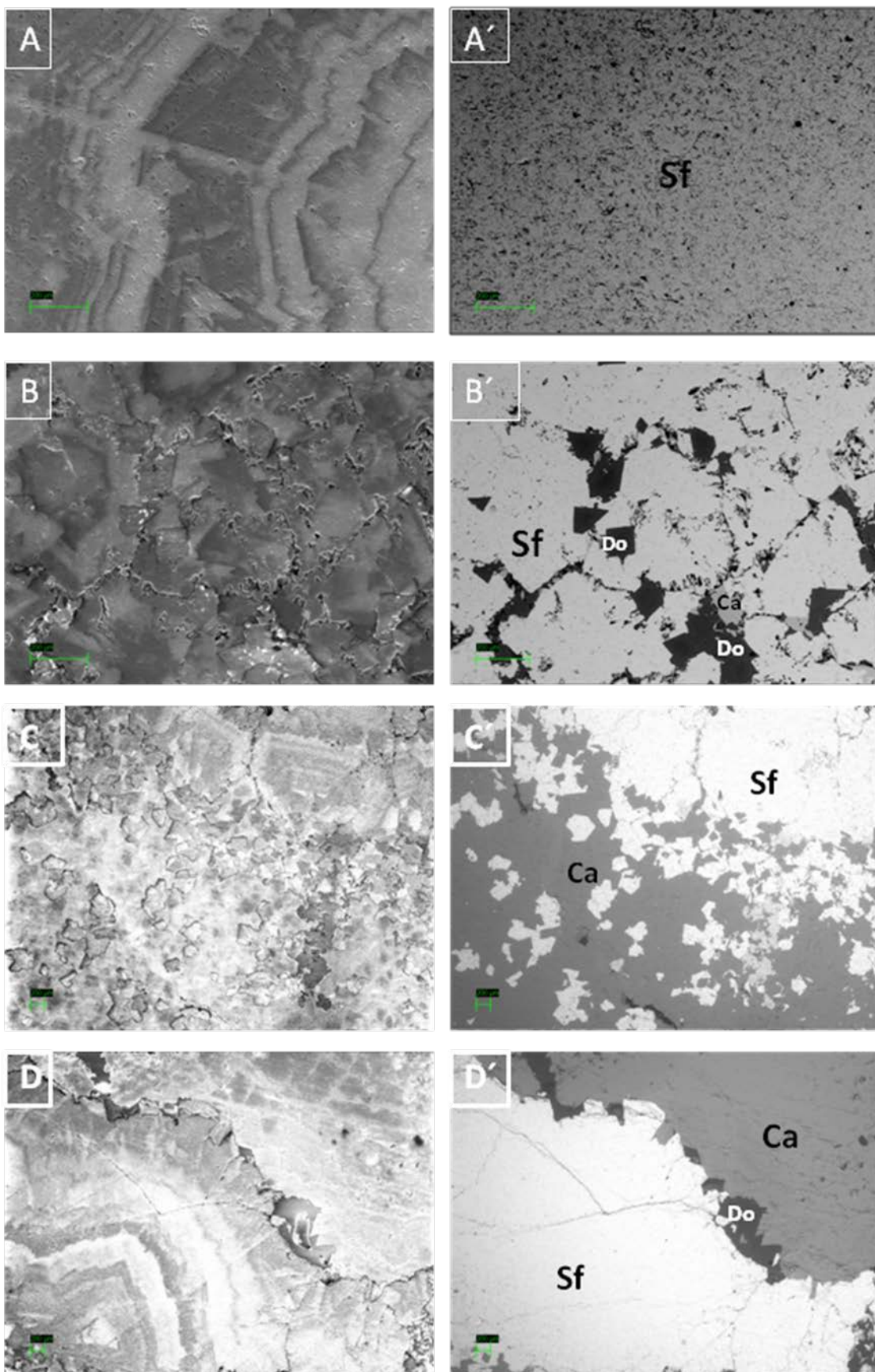
*Joonis 9. Bituumenisuletised sfaleriidi ja kaltsiidi soones. Pala pikkus 2,5 cm.*

## 4.2. Tsonaalne sfaleriit

Tsonaalse kollomorfse sfaleriidi esinemine Kärddlas viitab selle kristalliseerumisele muutuvates, võib-olla perioodiliselt muutuvates füüsikalistes tingimustes (lahuste temperatuur) ja/või muutuva koostisega fluididest. Selline lahuste omaduste ja koostise muutumine peaks kajastuma sfaleriidi koostise muutumises, mis peamiselt peaks väljenduma mitmete jälgelementide sisalduste muutumises. Sfaleriidis on tüüpilised jälgelemendid Fe ja Cd kuna nende ioonraadiused on sarnased tsingiga (Cook et al., 2015). Ennekõike on laiaulatuslik asendumine  $\text{Fe}^{2+}$  ioonidega ning raua sisaldus võib sfaleriidis ulatuda kuni 15 massi% (Cook et al., 2015). Samas ei kajastu optilises mikroskoobis hästi nähtavad tsoonid elektronmikroskoobi tagasihajunud elektronide pildis (joonis 10). Tagasihajunud elektronide kujutise tekitavad kiirendatud elektronid, mis omavad tähelepanuväärsel hulgal kineetilist energiat ning sõltuvalt proovi elemendilisest koostisest tungivad elektronkimbu elektronid proovis erinevatele sügavustele. Kui objekt koosneb rasketest elementidest (nt Fe, Zn), siis toimub elektronide hajumine proovi pinna lähedal ja selle tulemusena on saadud kujutis hele. Seevastu kergetest elementidest koosnevates proovides tungivad kiirendatud elektronid sügavale ja kaotavad enne hajumist oma energia, seetõttu paistavad need ained BSE kujutisel tumedad (Krinsley et al., 2005). Seega peaksid erineva elementkoostisega tsoonid avalduma tagasihajunud elektronide pildis.

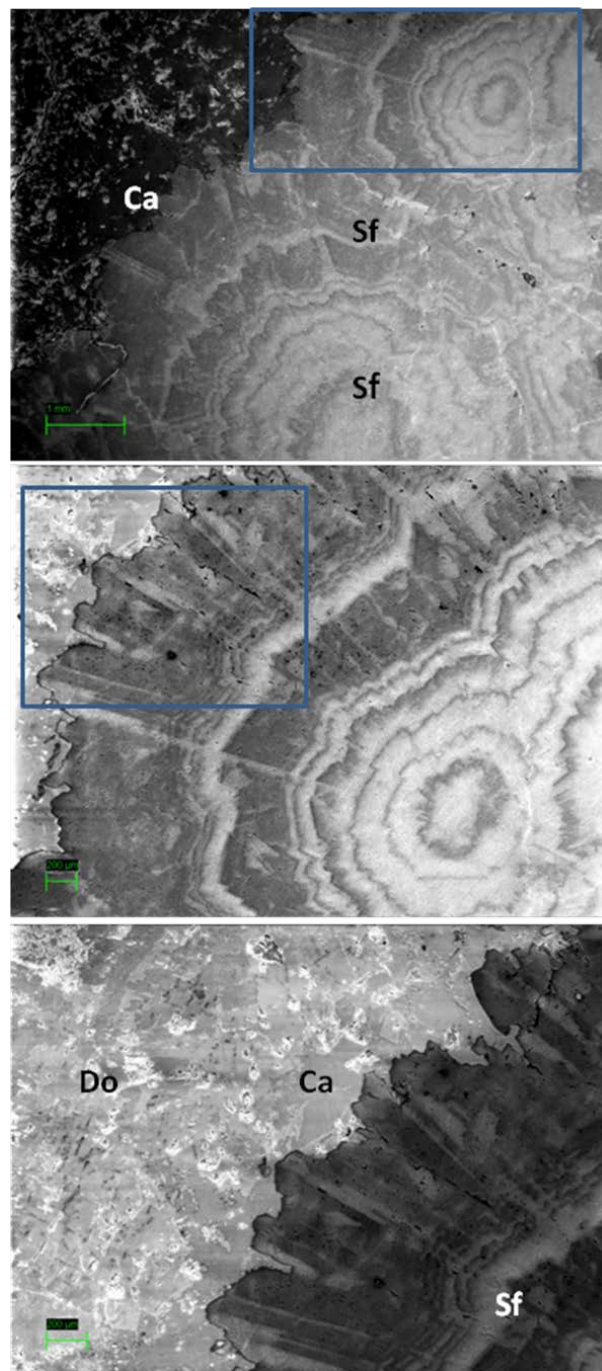
Siiski väljendub tsonaalsus eriti teravalt ja selgelt madalvaakumi footondedektoriga salvestatud laadumiskontrasti kujutistel, kus sfaleriidikoorik koosneb hästi eristuvatest heledatest- tumedatest vöötidest. Laadumiskontrasti kujutis on tehnika, mis näitab kõrge resolutsiooni ja suure suurendusega juhtivuste kujutiste erinevusi katmata geoloogilistes proovides madalvaakumi SEM- is. Põhimõtteliselt tekitab kujutis signaalidest, mis tulenevad proovi "pommitamisest" elektronkiirega. Elektronide pommitamisega tavalises kõrgvaakumis SEM-is ergastatakse negatiivne laeng proovi pinnal ja mittejuhtivad proovid hakkavad laaduma. Madalvaakumi SEM-is juhitakse gaas proovikambrisse, kus tagasi hajutatud ja sekundaarsed elektronid proovist mõjuvad vastastikku gaasi molekulidega tootes positiivseid ioone. Positiivsed ioonid migreeruvad proovi suunas, kus need neutraliseerivad negatiivsete ionide tekke. Proovi laadumine võib esineda madala kambri gaasirõhu korral, sest siis ei tekki piisaval arvul positiivseid ioone laengute tasakaalustamiseks. Need madalarõhulised tingimused võimaldavad tekkida juhtivuskontrastidel erinevate materjalide vahel (Üpraus, 2014).





Joonis 10. Laadumiskontrastikujutised (A- D) võrreldes tagasihajutatud elektronide kujutistega (A' - D')

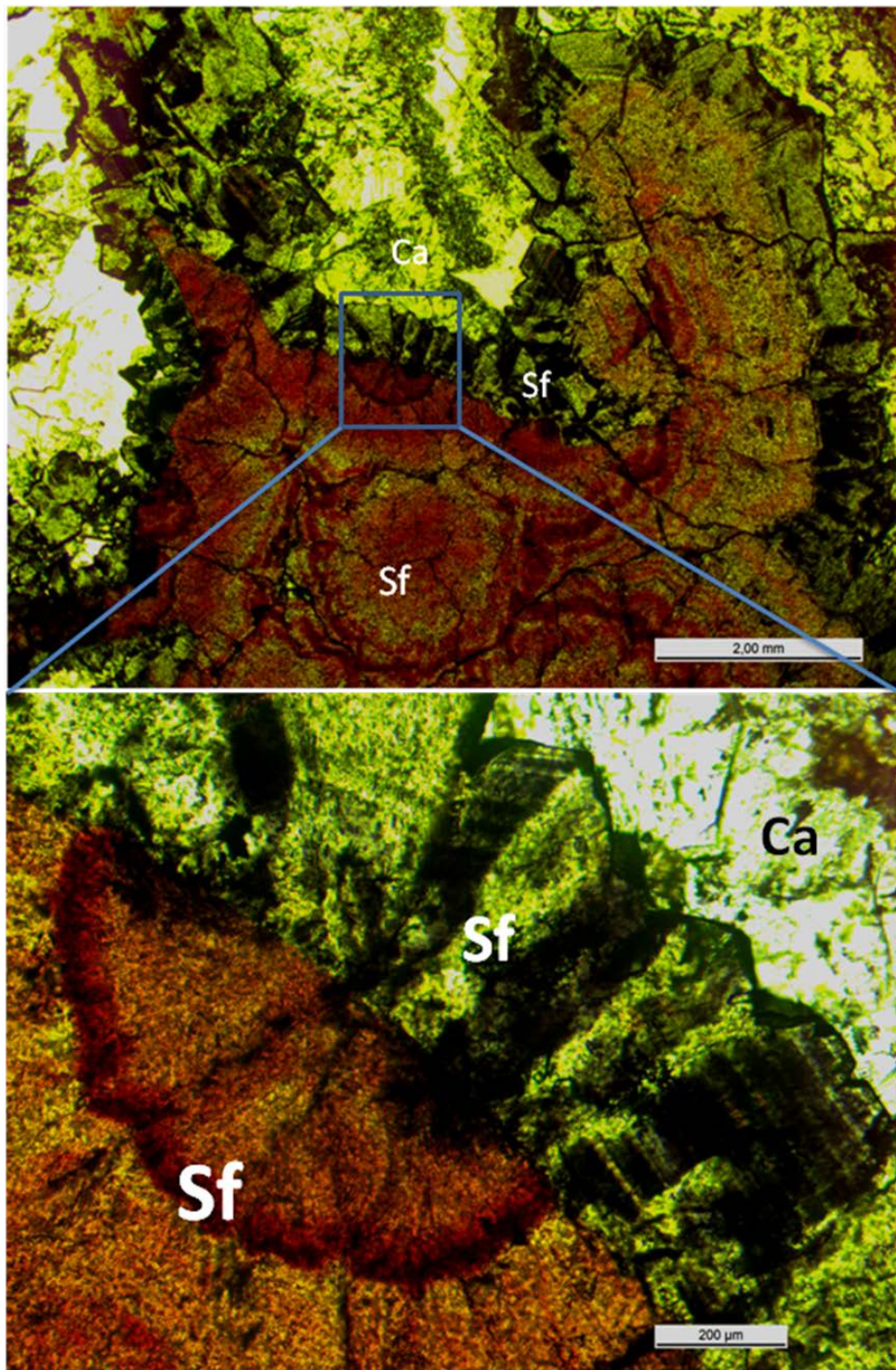
Sellisel juhul kontrollivad pildi heledust- tumedust materjalide dielektrilised omadused, samuti struktuursed elektronlõksud ja laadumine kõrge laengutiheduste aladel. Laadumislõksud on põhjustatud defektide, lisandite ja tühikute poolt kristallvõres, andes infot koostisest ja struktuursest erinevusest geoloogilistes proovides. Laadumiskontrastikujutis näitab kasvutsoone, defektseid struktuure ja reliktsede fluidide jälgi suures ulatuses halvasti juhtivais proovides (Joonis 11) (Robertson et al., 2005; Watt et al., 2000; Üpraus, 2014).



*Joonis 11 Detalid laadumiskontrasti kujutistest tsonaalses sfaleriidis*

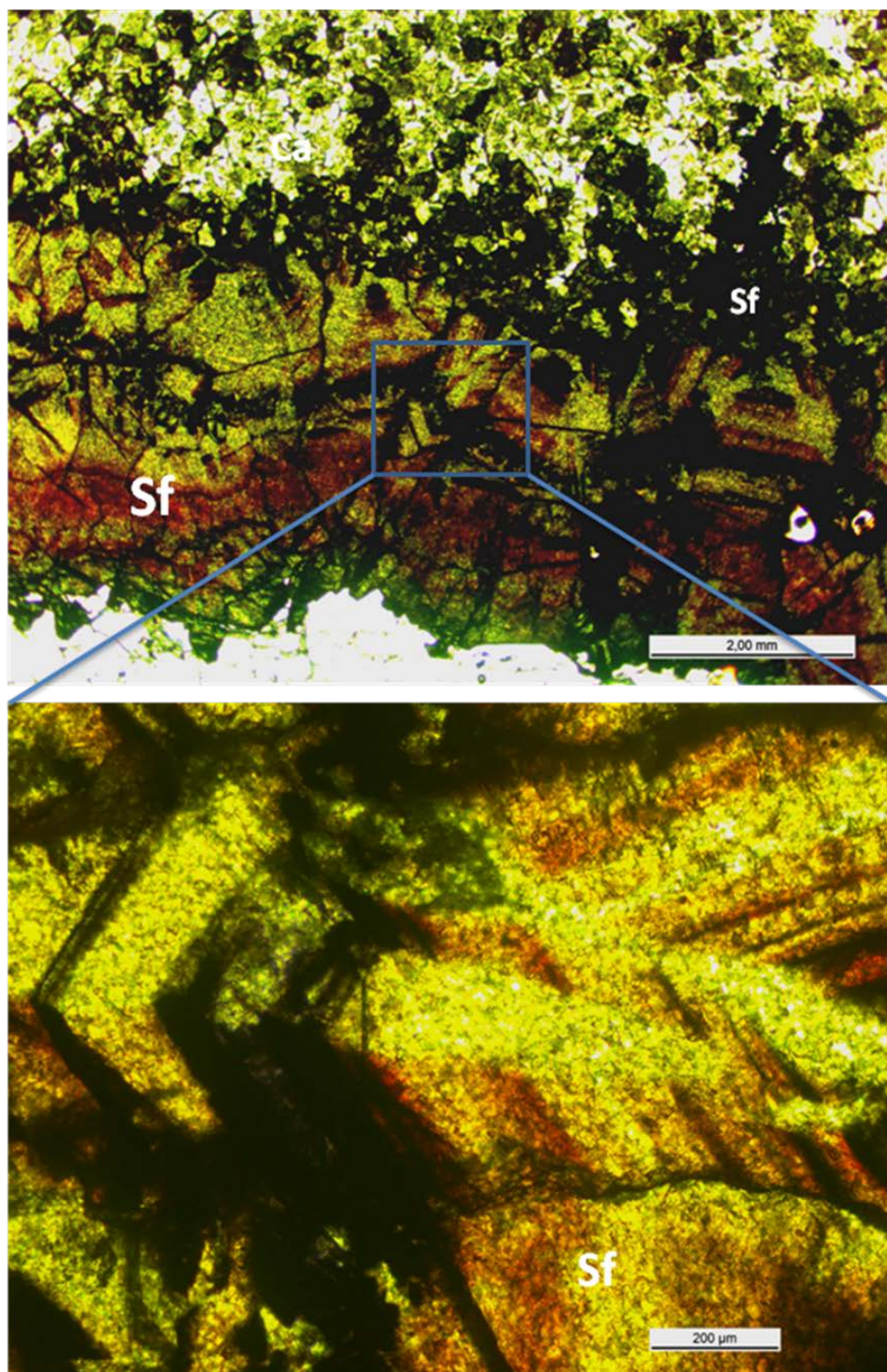
Seega võib oletada, et sfaleriidi heledamad tsoonid laadumiskontrasti kujutistel markeerivad kihte, kus sfaleriidi struktuur on defektsem, mis võib olla põhjustatud asendumistest sfaleriidi kristallstruktuuris. Tumedamad tsoonid markeerivad väiksema asendumisega piirkondi. Erineva laadumiskontrastiga kihid on kohati ainult mõnekümne mikromeetri laiused ning on samuti huvitav, et ühe ja sama tsooni siseselt on heledus muutuv. Tüüpiliselt on seestpoolt väljapoole liikudes üksikus kihis selle algus heledam ning välisserv on tumedam ja lõpeb järsu- terava piiriga. Järgmine kiht hakkab kasvama jälle heledama tsoonina. Nii optilises mikroskoobis kui ka laadumiskontrasti kujutistel eristub selgelt sfaleriidi kihiliste agregaatide välisserv (viimne kristalliseerunud vöönd), mis koosneb optilises mikroskoobis peaaegu läbipaistvatest, violetsete tsoonidega sfaleriidist, mille kristallid on orienteeritud risti kollomorfset vööndilise sfaleriidiga (Joonis 12). Tihti tundub, et sfaleriidi vööndite sees on kihilisusega risti väljavenitatud-kiilukujulised kuni nõeljad individuaalsed sfalereriidikristallid (Joonis13).





*Joonis 12. Sfaleriidi tsonaalse agregaadid väliserva hästikristalliseerunud kiht*



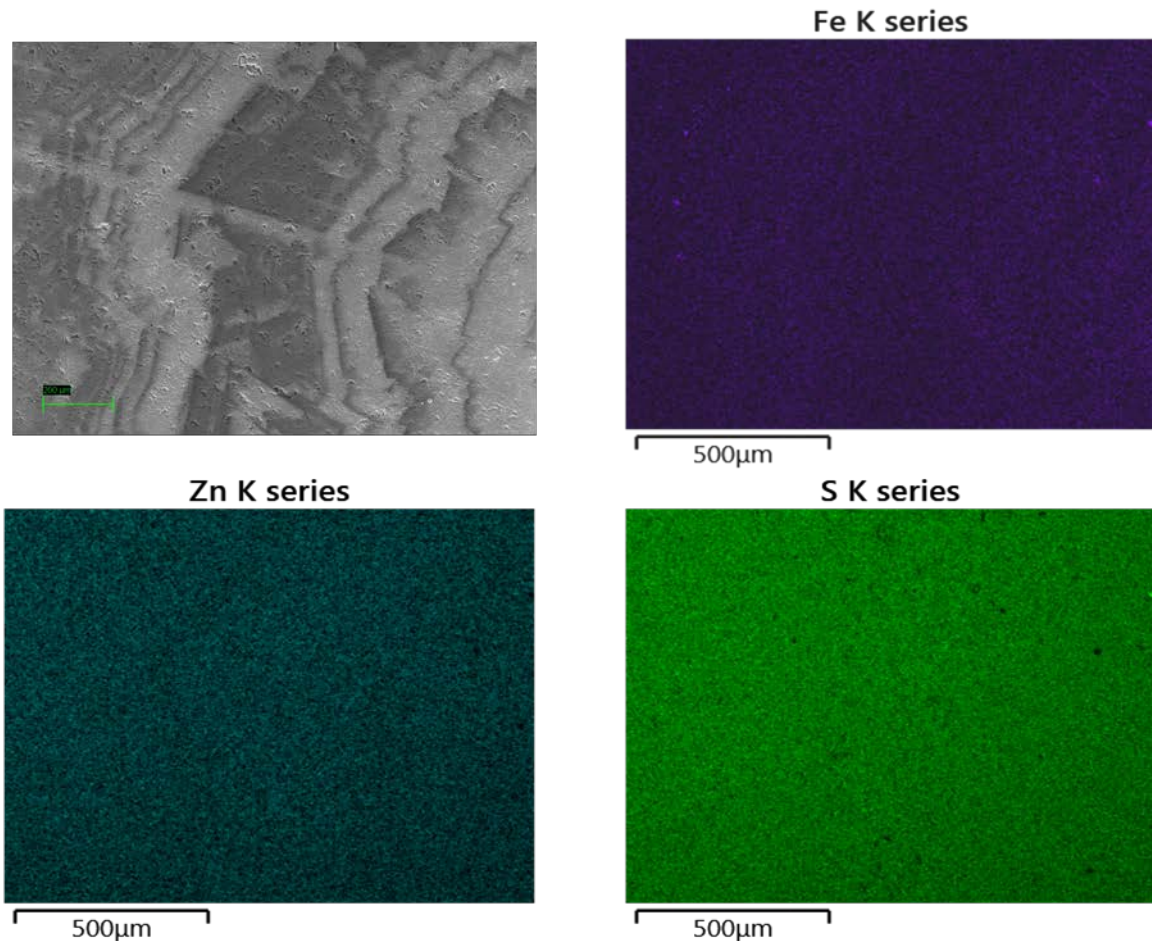


*Joonis 13. Kiilukujulised kuni nõeljad sfaleriidi kristalliidid tsonaalses agregaadis*

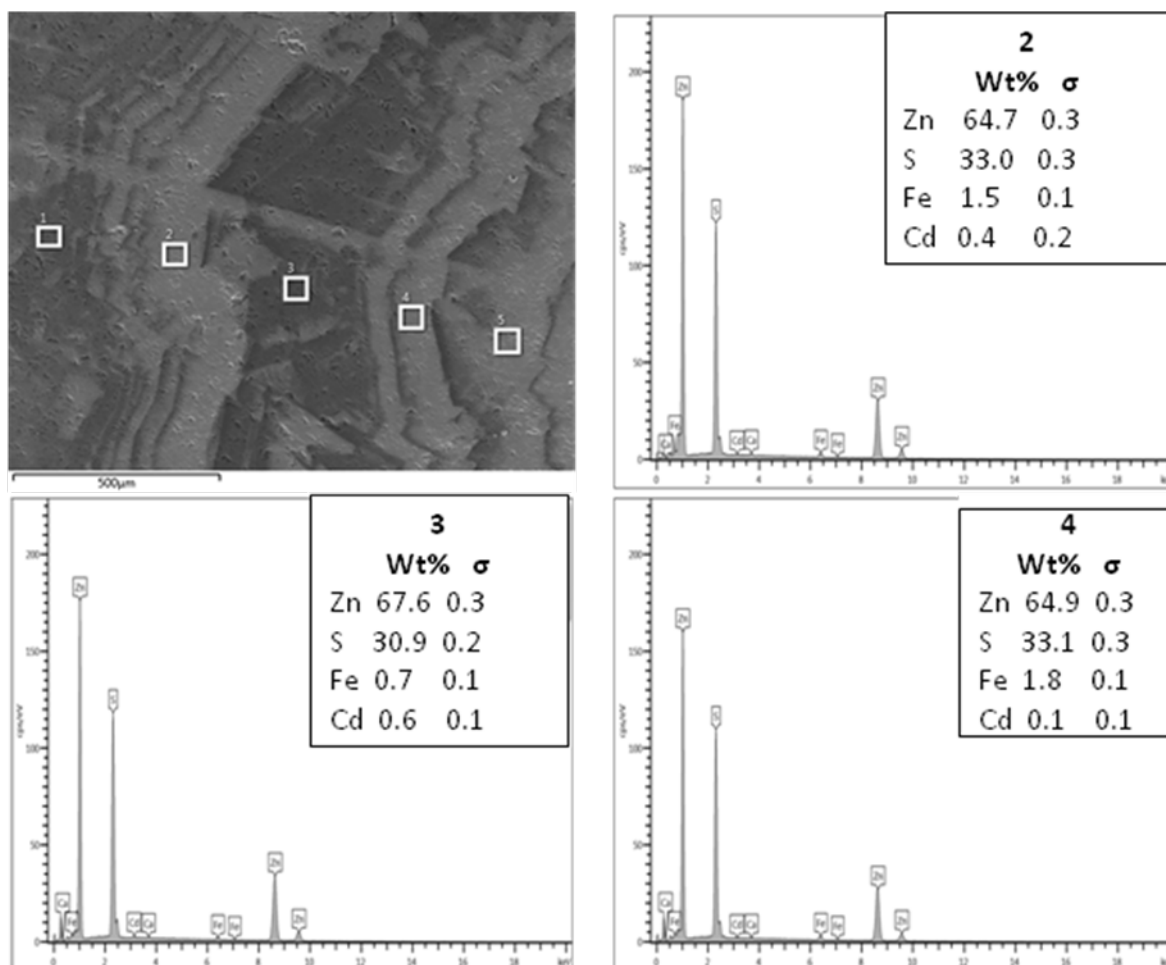
Tsoonidevaheliste koostise erinevuste selgitamiseks tehti elektronmikroskoobis energiadiispersiivse analüsaatoriga pindalaline kaardistamine ning täiendavalt ka joonanalüüs risti heledate- tumedate vöönditega. Kaardistamise tulemused alalt, kus on selged ja kõrge kontrastiga tsoonid laadusmiskontrasti kujutisel ei näita olulisi muutusi põhielementides ja ka



Fe levikupildis võib ainult aimata nõrka tsonaalsust, kus Fe signaal on vöönditena intensiivsem (Joonis 14). Samadest tsoonidest tehtud kvalitatiivsed- kalibreerimata punkt-analüüsid (Joonis 15) näitavad, et heledates tsoonides on kõrgem Fe sisaldus ja üle energiadiispersiivse analüüsi määramispiiri on ka kohati Cd. Tumedamad kihid on Fe suhtes vaesemad ning neis puudub ka määratavas koguses kaadimium.

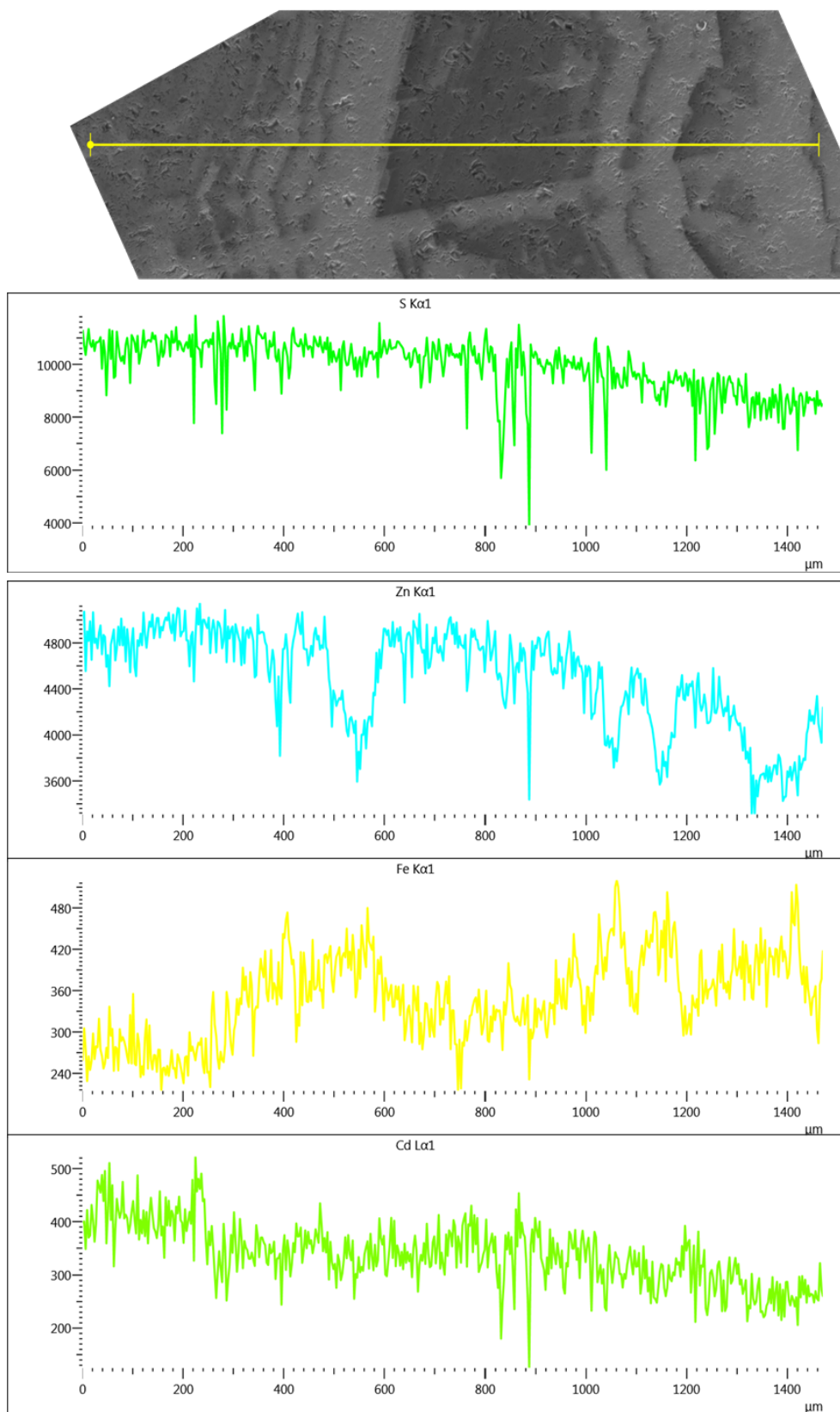


*Joonis 14. SEM energiadiispersiivse kaardistamise kujutised. Kaardistatud ala on näidatud laadumiskontrasti kujutisena üleval vasakul nurgas*



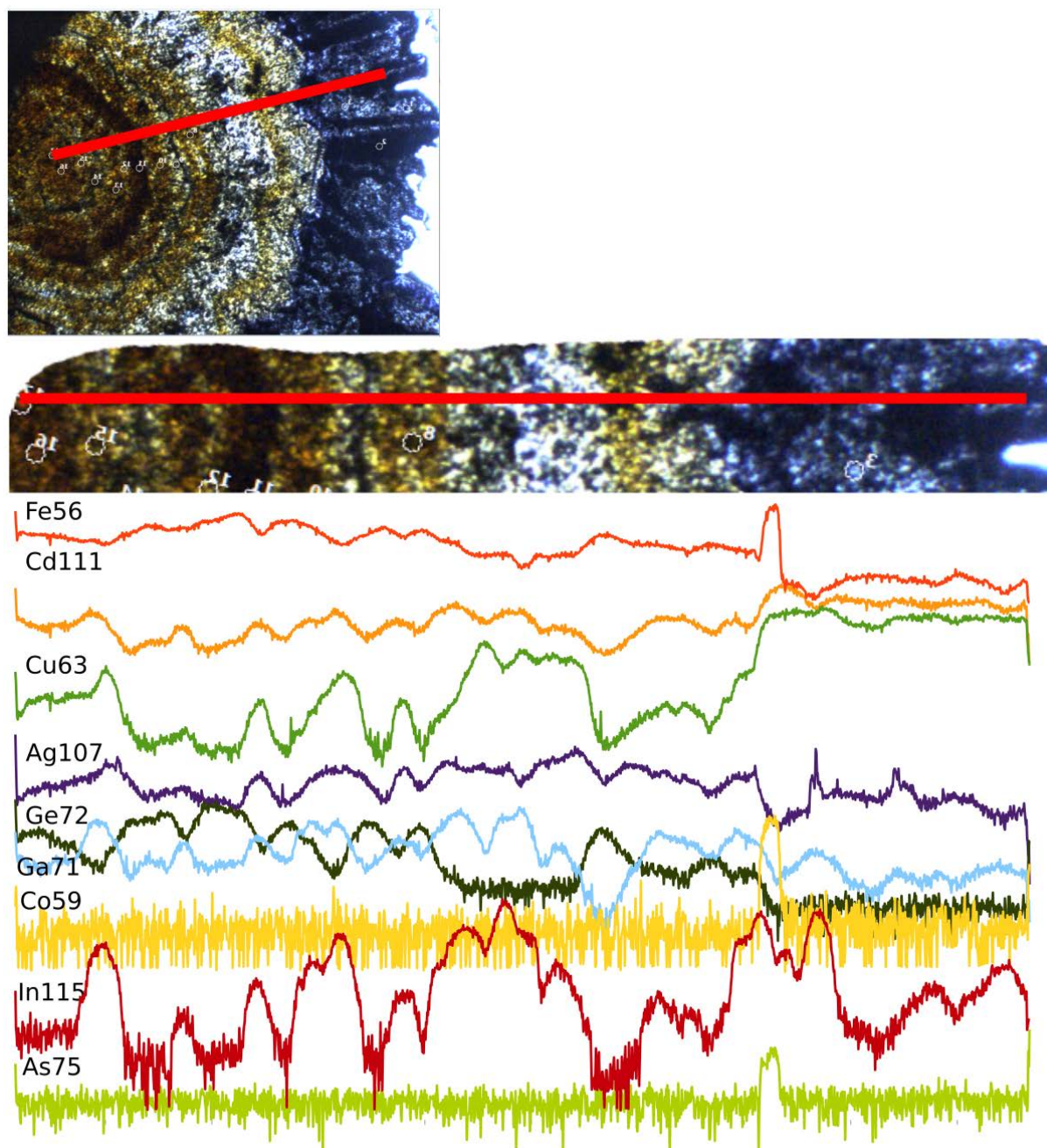
Joonis 15. Kvalitatiivsed punktanalüüsid erineva heledusega tsoonidest

Samas piirkonnast tehtud energiadiispersiivne joonanalüüs (Joonis 16) näitab seevastu, et Fe spektrijoone intensiivsus muutub üsna selgelt sõltuvalt sfaleriidikihtide heledamast või tumedamast tsoonist laadumiskontrasti kujutistel. Heledamad tsoonid on kõrgema Fe spektrijoone intensiivsusega ja tumedamad madalam intensiivsusega. Samuti viitab Zn spektrijoone intensiivsuse muutumine, et heleda- tumeda tsooni üleminekul uuritud ala keskosas. Samuti on selles sfaleriidi agregaadis tuvastatav S intensiivsuse langustrend väljapoolt sissepoole ning sama näitab ka väga nõrk kaadmiumi signaal.



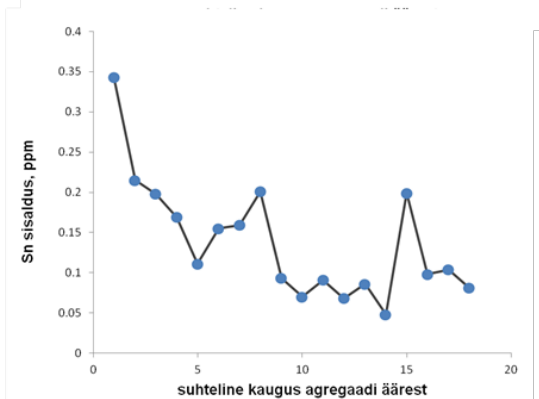
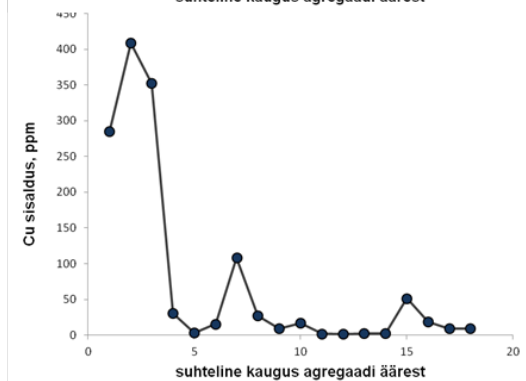
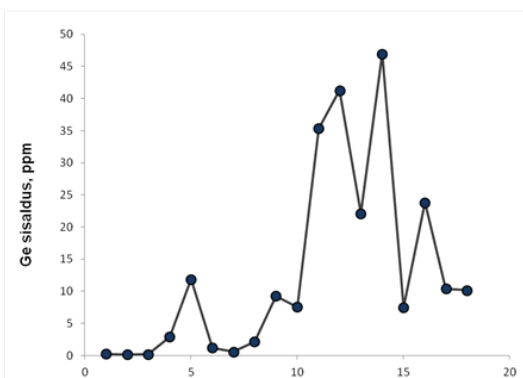
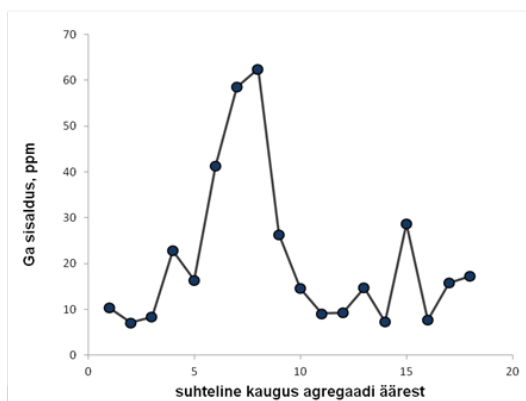
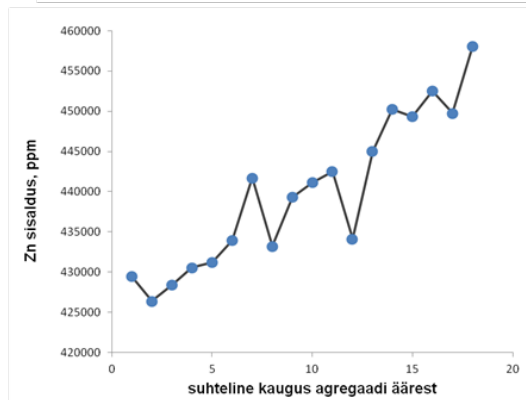
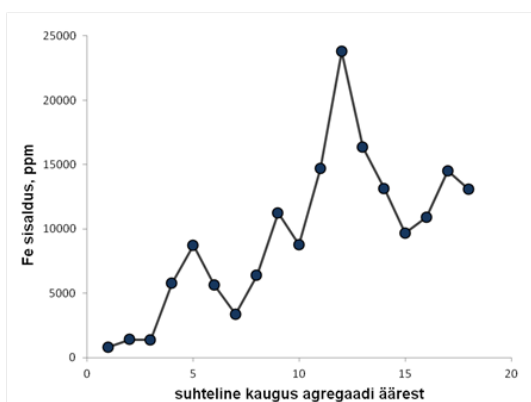
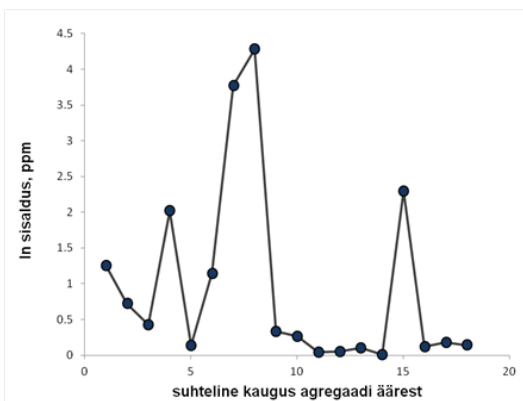
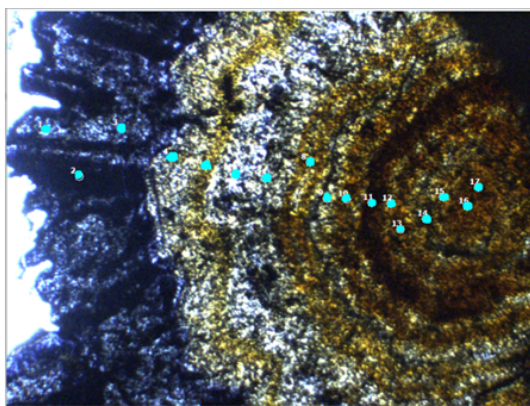
Joonis 16. Energiadispersiivne joonanalüüs. Ülemine laadumiskontrasti kujutis näitab joone asendit vööndite suhtes Mõõdetud elemendid S, Zn, Fe ja Cd.

Vööndilise sfaleriidi võimalike koostiseliste muutuste täpsemaks analüüsimiseks ja isloomustamiseks tehti valitud jälgelementide in-situ uuring laserabalatsiooni induktiivsidestatud plasma massispektrometrilisel analüüsi (ICP-MS). Selleks valiti selge tsonaalsusega sfaleriidikooriku läbilõige, kus tehti joonanalüüs erinevate jälgelementide suhtelise sisalduse monitoorimiseks ning punktanalüüsid valitud elementide sisalduste kvantifitseerimiseks (joonised 17 ja 18).



Joonis 17. ICP- MS joonanalüüs erinevate jälgelementide suhtelise sisalduse monitoorimiseks. Ülemised fotod näitavad mõõdetud lõike asukohta





Joonis 18. Valitud jälgelementide sisaldused ICP-MS punktanalüüsi järgi. Analüüside asukohad on näidatud üllemisel vasakpoolsel fotol.

Joonanalüüs näitab selgelt, et Fe suhteline sisaldus on kõige madalam välimises hästikristalliseerunud sfaleriidikihis (Joonis 17). Selle all, vöödilise sfaleriidi väliskihis, hüppab Fe sisaldus korra üles koos arseeni ja koobaltiga ning vöödilise sfaleriidi sisemiselt on Fe intensiivsus kõikuv olles kõrgem optilises mikroskoobis tumedates ja madalam heledates kihtides. Vastupidisel rauale on välimises kihis silmatorkavalt kõrgem vase signaal, mis järsult langeb sisemistes kihtides ja näitab vastupidist fluktuendumist Fe- ga. Koos Cu- ga on välimises kihis selgelt kõrgem kaadmiumi signaal, mis käib paralleelis vasega ning samuti ka hõbedaga ka sisemistes kihtides. Vastupidise käitumisega on selgelt germaaniumi ja galliumi signaal. Ge signaali intensiivsus järgib rohkem Fe käitumist ja on ühtlaselt madal välimises sfaleriidikihis ning varieerub samas rütmis rauaga sisemistes kihtides. Ga on sisemistes kihtides üsna sarnase käitumisega nagu Cu, Cd ja Ag. Co signaal on kogu proovi ulatuses ühtlaselt madal väljaarvatud Fe rikkas tsoonis vahetult välimise sfaleriidikihi all, kus ka Co signaal hüppab üles. Indiumi suhtelise intensiivsuse signaal on kõige suurema amplituudiga assotsieerudes koos Ga, Cu, Cd ning Ag suhteliste sisaldustega.

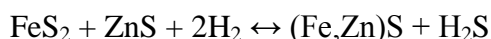
Nende elementide seaduspärane käitumine on heas kooskõlas varem tuntud asendumistega ja nende mehhanismidega sfaleriidis (nt Cook et al., 2009). Nimelt asendavad ühevalentne vask ja kolmevalentne indium sfaleriidis läbi paarisasendumise kahte Zn aatomit, mistõttu on eeldatav Cu ja In hea korreleeritavus. Samamoodi asenduvad koos hõbe, vask ja tina, mis asendavad laengutasakaalu säilitamiseks kolme Zn aatomit (Cook et al., 2009). Samamoodi peaks Ge asendumine toimuma koos Ag ja Cu-ga, mis selgitab nende head kooskõla ning Ge peaks asenduma nelja Zn aatomi asemele sfaleriidis koos Fe-ga, mis omakorda selgitab Ge ja Fe paralleelset käitumist. (Cook et al., 2009).

Veelgi selgemalt tulevad koostiselised erinevused tsonaalse sfaleriidikooriku sisemiste ja välimiste osade vahel esile punktanalüüsides (joonis 18). Fe sisaldus välimises hästikristalliseerunud ja optiliselt läbipaistvas sfaleriidis on alla 1500 ppm (800-1400 ppm), kuid kasvab järkjärguliselt keskosa suunas kuni ligikaudu 15000 ppm-ni ning optiliselt tumedas tsoonis vahetult enne keskosa isegi 23780 ppm-ni. Samamoodi, aga monotoonsemalt kasvavad Zn sisaldused äärel tsentri suunas 42.55 massi% välimisel äärele kuni 45.8 massi% agregaadikeskel. Cu sisaldused on erakordselt kõrged kõige välimises tsoonis ulatudes kuni 400 ppm-ni, kuid suhteliselt madalad (keskmisel alla 20 ppm) tsonaalses agregaadis, millest eristuvad üksikud kõrgema sisaldusega alad, kus Cu sisaldus küündib kuni 100 ppm-ni.

Sarnaselt Cu-ga on Cd sisaldused äärel kõrgemad (kuni 4500 ppm) ja madalamad keskosas suunas, kus Cd sisaldus langeb kuni 700- 800 ppm, aga jälle tõusevad kõrgemaks päris agregaadikeskel 2300- 2400 ppm. Sama trendi näitab tina, mis esineb väga madalates kontsentratsioonides (keskmiselt alla 0,2 ppm), kuid mille sisaldused näitavad langust välimisest kihist 0,35 ppm juurest kuni 0,1 ppm-ni keskel. Indiumi ja Ga sisaldused on suurema varieeruvusega ning mõlemad näitavad oluliselt kõrgema kontsentratsiooniga (vastavalt 4,4 ja 62 ppm) agregaadikeskosas, mida iseloomustab optiliselt hele/läbipaistev vöönd. Germaanium, nagu oodata, korreleerub rauaga ning selle sisaldused kasvavad agregaadikeskosa suunas (Joonis 18).

Siin kirjeldatud tsonaalne- kollomorfne sfaleriit Kärddla hüdrotermaalsel maagistumisalal on iseloomulik paljudes sulfiidse maagistumise tüüpides. Ennekõike leidub kolloformset sfaleriiti paljudes madalatemperatuurilistes Pb- Zn leiukohtades, mis on peamiselt seotud MVT maagistumisega. Senistes uurimustes on arvatud, et kolloformne tekstuur viitab väljakristalliseerumisele kolloidsest lahusest, kuid hiljem on näidatud, et see pole ilmtingimata vajalik eeltingimus (Pfaff et al., 2011 ja viited selles). Pigem on tegemist mitetasakaalulise kristalliseerumisega piiratud difusiooni tingimustes või just viimasel ajal on hakatud arvama, et tegemist on mikrobiaalselt vahendatud settimisega sulfaadi redutseerimise käigus (Pfaff et al., 2011 ja viited selles). Seejuures on nendes uuringutes näidatud, et kuigi kristalliline sfaleriit võib moodustuda väga erinevates magmalistes ja hüdrotermaalsetes protsessides, siis kollomorfse sfaleriidi moodustumine on alati seostuv madalatemperatuuriliste (<100 °C) süsteemidega (Barrie et al., 2009; Pfaff et al., 2011).

Pfaff et al. (2011) arvates tekib kolloformne sfaleriit ainult avatud keskkonnas nagu avalõhedes sealhulgas nii tavalistes või hüdrotermaalsetes karsti koobastes. Tüüpiliselt on erinevat värvi heledamate- tumedamate tsoonide esinemist seostatud raua asendumiste/sisalduse muutustega sfaleriidi kristallstruktuuris. Seepärast ongi selgitatud tumedama- heledama värvuse vaheldumist, kui Fe sisalduse/asendumise muutusega sfaleriidi struktuuris (Barnes, 2015), mida kontrollib lahuses oleva Fe jaotumine samaaegsel kristalliseeruvate püriidi ja sfaleriidi vahel:



Tugevalt taandavates tingimustes, kus on suhteliselt madal H<sub>2</sub>S osarõhk peaksid moodustuma tumedamad Fe- rikkad sfaleriidikihid ja vähem püriiti ja vastupidi vähem

redutseerivates tingimustes ja kõrgema  $H_2S$  osarõhu juures peaks settima rohkem püriiti ja vastavalt ka raua vaesem (puhtam- heledam) sfaleriit (Barnes, 2015) ning nende tingimuste vaheldumisel tekkivad vööndilised sfaleriidid.

Siiski, Pfaff et al. (2011) arvavad, et vööndilisust ei põhjust mitte raua sisalduste rütmilised erinevused, vaid mitmesugused nanosuletised, mis sisaldavad jordaniit/geokroniit -  $Pb_{14}(As,Sb)_6S_{23}$  - tahke lahuse seeria faase. Pealegi, nende arvates korreleeruvad tumedamad vöödid Pb, As, Tl ja Sb –ga kõrgema sisaldusega ning nende arvates on kollomorfse sfaleriidi näol tegemist mikrobiaalsete moodustistega. Vastavalt sellele mudelile eritavad madalatemperatuurilisi hüdrotermaalseid süsteeme asustavad sulfaati redutseerivad bakterid keskkonda sulfiidi, tõstes sellega sulfiidi kontsentratsiooni piisavalt kõrgeks, et tekkiks sfaleriidi, galeniidi ja teiste sulfiidide üleküllastus ja algaks nende intensiivne väljakristalliseerumine. Sulfidi eraldumisega langeb keskkonna redokspotentsiaal (Eh), mis ühel hetkel muutub bakteritele endile mürgiseks ja nende aktiivsus langeb, et siis uuesti taastuda ja alustada uue tsükli kasvatamist.

Kui võrrelda kollomorfse sfaleriidi tsonaalsust Kärddla mineralisatsiooni alal siis on ilme, et kuigi Fe ja temaga assotsieeruva Ge sisalduse muutumine heledamate- tumedamate tsoonide vahel on olemas, siis olulisem on mitte niivõrd Fe sisalduse perioodiline muutumine, kuivõrd selle sisalduse järkjärguline kahanemine agregaadi keskosast väljapoole. Nendest analüüsides avaldub, et tsonaalsust põhjustavad väga erinevate elementide sisalduste episoodilised muutused ja ühe ning ainsa elemendi määravat mõju ei ole võimalik esile tõsta. Kas ja kui palju on mõjutatud Kärddla tsonaalase sfaleriidi settimine bakteriaalsetest protsessidest nõuab edasisi uuringuid, kuid silmatorkav on mõõtmiskõlblike fluidisuletiste puudumine nendes sfaleriitides, mis toetab selle mineralisatsiooni madalatemperatuurilist päritolu.



## Järeldused

Käesolevas töös uuriti hüdrotermaalse maagistumise levikut ja parogeneesi Kärkla hüdrotermaalse maagistumise ilmingutes eesmärgiga selgitada valdavalt sfaleriitse koostisega tsonaalse mineralisatsiooni olemus ja tekketingimused lähtudes nende morfoloogilistest iseloomujoontest ja jälgelementide koostisest.

Mineralisatsiooni parogeneetilised suhted näitavad, et sulfiidse maagistumise varaseimad faasid on püriit ja dolomiit, millele järgnevad sfaleriit ja galeniit koos püriidiga ning kristallisatsiooni lõppfaasi moodustasid püriit- kalkopüriit- markasiit ning viimasena lõhesid-õõnsusi täitev kaltsiit. Sfaleriit moodustab lõhede-õõnsuste seintel tüüpiliselt vööndilisi heledamate-tumedamate tsoonidega kollomorfse sfaleriidi agregate. Tsonaalse kollomorfse sfaleriidi esinemine Kärklas viitab selle kristalliseerumisele muutuvates, võib-olla perioodiliselt muutuvates füüsikalistes tingimustes (lahuste temperatuur) ja/või muutuva koostisega fluididest.

Jälgelementide suhteliste sisalduste seaduspärased muutused tsonaalse kollomorfse sfaleriidi agregaatide läbilõikel vastavad Zn ja seda sfaleriidi struktuuris asendavate elementide asendusmehhanismidele ja kuigi analüütilised tulemused näitavad Fe ja temaga assotsieeruva Ge sisalduse seaduspärast muutumist heledamate-tumedamate tsoonide vaheldumisel siis olulisem on mitte niivõrd Fe sisalduse perioodiline muutumine kuivõrd selle sisalduse järkjärguline kahanemine agregadi keskosast väljapoole. Uuringute tulemused näitavad, et sfaleriidiagregaatide värvuse muutumist ei saa selgitada ühe elemendi asendumistega vaid seda põhjustavad mitme elementide episoodilised muutused. Kollomorfse sfaleriidi esinemine viitab Kärkla mineralisatsiooni madalatemperatuurilisele (<100 °C) olemusele

## **Tänuavaldused**

Avaldan tänu igakülgse kaasabi eest Päärn Paistele ICP-MS analüüside teostamisel ja tervitan kõiki sulelisi ja karvaseid.

## Kasutatud kirjandus

- Barnes, H.L., 2015. Hydrothermal Processes: The Development of Geochemical Concepts in the Latter Half of the Twentieth Century. *Geochemical Perspectives*, 4(1): 1-93.
- Barrie, C.D., Boyce, A.J., Boyle, A.P., Williams, P.J., Blake, K., Wilkinson, J.J., Lowther, M., McDermott, P. and Prior, D.J., 2009. On the growth of colloform textures: a case study of sphalerite from the Galmoy ore body, Ireland. *Journal of the Geological Society*, 166: 563-582.
- Billstrom, K., Broman, C., Schneider, J., Pratt, W. and Skogsmo, G., 2012. Zn-Pb Ores of Mississippi Valley Type in the Lycksele-Storuman District, Northern Sweden: A Possible Rift-Related Cambrian Mineralisation Event. *Minerals*, 2(3): 169-207.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B. and Melcher, F., 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791.
- Eensaar, J., Pani, T., Gaškov, M., Sepp, H. and Kirsimäe, K., 2016. Stable isotope composition of hypogenic speleothem calcite in Kalana (Estonia) as a record of microbial methanotrophy and fluid evolution. *Geological Magazine*: 1-11.
- Eensaar, J., Gaškov, M., Pani, T., Sepp, H., Somelar, P. and Kirsimäe, K., 2016. Hydrothermal fracture mineralization in the stable cratonic northern part of the Baltic palaeobasin: sphalerite fluid inclusion evidence. *GFF*, in press.
- Fedorenko, J. and Menaker, E., 1977. Lead-zinc mineralization in Latvian territory. In: B. Afanasjev, A. Brangulis, F. Volkolakov, V. Kursh, V. Sorokin and R. Ulst (Editors), *Lithology and mineral resources of Palaeozoic deposits in Baltics*. Institute of Marine Geology and Geophysics, Riga, 74-80.
- Hantson, R., 2014. Sulfiidne mineralisatsioon Kärkla kraatri valli kirdeosas. *Bakalaureusetöö*, Tartu Ülikool, Tartu, 30 lk.
- Jõelet, A., Kirsimäe, K., Plado, J., Versh, E. and Ivanov, B., 2005. Cooling of the Kärkla impact crater: II. Impact and geothermal modeling. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(1): 21-33.
- Kala, E., Suuroja, K., Tassa, V., 1976. Aruanne graniidiotsingutest aplukülas. *Eesti Geoloogiakeskus*, Keila: 94 lk.

- Kattai, V., Lokk, U., Suuroja, K., 1994. The distribution of natural bitumens in Estonia. *Bulletin of the Geological Survey of Estonia*, 4: 12-16.
- Krinsley, D. H., K. Pye, S. Boggs Jr., N. K. Tovey, 2005. *Backscattered Scanning Electron Microscopy and Image Analysis of Sediments and Sedimentary Rocks*. Cambridge University Press: New York, NY. 193 pp.
- Luha, A. , 1946. Eesti NSV maavarad. Rakendusgeoloogiline kokkuvõtlik ülevaade. Teaduslik Kirjandus, Tartu, 1–176.
- Petersell, V., Minejev, D., Loog, A., 1981. On the mineralogy and geochemistry of the North-Estonian Obolus-sandstone and Dictyonema-shale. *Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis*, 561, 30-49.
- Leach, D.L., Bradley, D.C., Huston, D., Pisarevsky, S.A., Taylor, R.D. and Gardoll, S.J., 2010. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History. *Economic Geology*, 105(3): 593-625.
- Palmre, H., 1967. Texture of lead-zinc ore occurrences in Estonia. *Proceedings of the Academy of Sciences of the Estonian SSR. Chemistry. Geology*, 16(3): 229-237.
- Pfaff, K., Koenig, A., Wenzel, T., Ridley, I., Hildebrandt, L.H., Leach, D.L. and Markl, G., 2011. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis. *Chemical Geology*, 286(3-4): 118-134.
- Pichugin, M.S., Puura, V., Vingisaar, P. and Erisalu, E., 1976. Regional metasomatic dolomitization associated with tectonic disturbances in Lower Paleozoic deposits of the northern Baltic region. *Soviet Geology*, 10: 78-90.
- Plado, J., Preeden, U., Pesonen, L.J., Mertanen, S. and Puura, V., 2010. Magnetic history of Early and Middle Ordovician sedimentary sequence, northern Estonia. *Geophysical Journal International*, 180(1): 147-157.
- Plado, J., Preeden, U., Puura, V., Pesonen, L.J., Kirsimäe, K., Pani, T. and Elbra, T., 2008. Palaeomagnetic age of remagnetizations in Silurian dolomites, Rõstla quarry (Central Estonia). *Geological Quarterly*, 52(3): 213-224.
- Preeden, U., Mertanen, S., Elminen, T. and Plado, J., 2009. Secondary magnetizations in shear and fault zones in southern Finland. *Tectonophysics*, 479(3-4): 203-213.
- Preeden, U., Plado, J., Mertanen, S. and Puura, V., 2008. Multiply remagnetized Silurian carbonate sequence in Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 57(3): 170-180.
- Pukkonen, E. (1989) Major and minor elements in Estonian graptolite argillite. *Oil Shale* 6, 1, 11–18.

- Puura, V. and Suuroja, K., 1992. Ordovician impact crater at Kärddla, Hiiumaa Island, Estonia. *Tectonophysics*, 216(1-2): 143-156.
- Puura, V. and Vaher, R., 1997. Cover structure. In: A. Raukas and A. Teedumäe (Editors), *Geology and mineral resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn, 167-177.
- Raudsep, R., 1997. Mineral occurrences. In: A. Raukas and A. Teedumäe (Editors), *Geology and mineral resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn, pp. 396-372.
- Rickard, D.T., Willden, M.Y., Marinder, N.E. and Donnelly, T.H., 1979. Studies on the genesis of the Laisvall sandstone lead-zinc deposit, Sweden. *Economic Geology*, 74(5): 1255-1285.
- Robertson, K., Gauvin, R., and Finch, J., 2005. Application of charge contrast imaging in mineral characterization: *Minerals Engineering*, 18: 343-352.
- Saintilan, N.J., Schneider, J., Stephens, M.B., Chiaradia, M., Kouzmanov, K., Walle, M. and Fontbote, L., 2015. A Middle Ordovician Age for the Laisvall Sandstone-Hosted Pb-Zn Deposit, Sweden: A Response to Early Caledonian Orogenic Activity. *Economic Geology*, 110(7): 1779-1801.
- Somelar, P., Kirsimäe, K., Hints, R. and Kirs, J., 2010. Illitization of Early Paleozoic K-Bentonites in the Baltic Basin: Decoupling of Burial- and Fluid-Driven Processes. *Clays and Clay Minerals*, 58(3): 388-398.
- Somelar, P., Kirsimäe, K. and Srodon, J., 2009. Mixed-layer illite-smectite in the Kinnekulle K-bentonite, northern Baltic Basin. *Clay Minerals*, 44(4): 455-468.
- Sundblad, K., Kivisilla, J., Puura, V., Jonsson, E. and Fedorenko, J., 1999. Palaeozoic Pb( $\pm$ Zn) mineralization in the Baltic Sea region. *GFF*, 121(1): 76-77.
- Suuroja, K., 2002. Natural resources of the Kärddla impact structure, Hiiumaa Island, Estonia. In: J. Plado and L.J. Pesonen (Editors), *Impacts in Precambrian Shields*. Impact Studies. Springer, Berlin, 295-306.
- Suuroja, K., 2008. Observations, methods and techniques of discovery and studies of meteorite craters. *Geology and lithology of the early palaeozoic marine impact structures Kärddla and Neugrund (Estonia)*. Tartu Ülikooli Kirjastus, 11–19.
- Suuroja, K., Suuroja, S., All T. and Flodén, T., 2002. Kärddla (Hiiumaa Island, Estonia) – the buried and well-preserved Ordovician marine impact structure. *Deep Sea Research II* 46: 1121–1144.
- Suuroja, K., Kadastik, E., Mardim, T., 1994. Hiiumaa geoloogiline kaardistamine skaalal 1:50 000. Seletuskiti kuue kaardiga. Eesti Geoloogiakeskus, Keila, 206 lk.

- Tarros, S., 2013. Mikroelementide jaotuvuse seaduspärasused mitmemõõtmelise statistilise analüüsi põhjal Suur-Pakri graptoliitagrilliidi läbilõigetes. Magistritöö. Tartu Ülikool, geoloogia osakond, 44 lk.
- Üpraus, K., 2014. Chert-dolostone sequences in Zaonega Formation, Karelia: implication to the chert origin. MSc Thesis, Tartu University, Tartu: 50 p.
- Watt, G. R., Griffin, B. J., and Kinny, P. D., 2000. Charge contrast imaging of geological materials in the environmental scanning electron microscope: *American Mineralogist*, 85: 1784-1794.

## **Zonal sphalerite in hydrothermal sulphide mineralization occurrences at Kärđla, Estonia**

In this thesis hydrothermal sulphide mineralization earlier described at the NE wall of the Ordovician 4-km Kärđla impact structure on Hiiumaa Island, Estonia was studied. Aim of this thesis was to study distribution and paragenesis of hydrothermal mineralization in the brecciated and dolomitized limestones at this location. The main target of this study were the colloform zonal sphalerite aggregates found at the fracture walls and caverns filled with secondary hydrothermal phases. In order to describe the composition and nature of zonal colloform sphalerite, trace and minor elements composition and morphology of crystal aggregates were investigated.

Paragenetic relationships of the vein mineralization at Kärđla suggest that pyrite and dolomite were the earliest phases of hydrothermal alteration followed by sphalerite and galena with pyrite. In the last stage the pyrite, chalcopyrite, marcasite were formed, proceeded by calcite that was the last phase filling the fractures and cavities. Zonal colloformal sphalerite common in these veins suggests crystallization in periodically changing environment and/or from fluids with changing composition.

In zonal sphalerite the trace elements composition varies in different zones of colloformal sphalerite aggregates that are visible under optical microscope and in charge-contrast images in SEM. Abundances of different elements co-vary according to well known substitution mechanisms of trace-element substitutions in sphalerite. However, the variation of coloring in different zones in sphalerite aggregate cannot be explained with one element. Occurrence of colloformal sphalerite refers to low-temperature (<100°C) mineralization in Kärđla.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina                      Mart Gaškov

sünnikuupäev: 02.06.1987

- annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
- 

Tsonaalne sfaleriit Kärkla sulfiidse mineralisatsiooni ilmingutes

*(lõputöö pealkiri)*

mille juhendaja on Mikk Gaškov

*(juhendaja nimi)*

- reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
- olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
- kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 20.05.2016 (*kuupäev*)